



TITLE:

プラズマによる鉄合金の表面改質 に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

桑原, 秀行

CITATION:

桑原, 秀行. プラズマによる鉄合金の表面改質に関する研究. 京都大学,
1993, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1993-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3066335>

RIGHT:

プラズマによる鉄合金の 表面改質に関する研究

1992年11月

桑 原 秀 行

プラズマによる鉄合金の表面改質に関する研究

目 次

第1章 序論

1. 本研究の背景	1
1.1. 窒化	1
1.1.1. 窒化の特徴	1
1.1.2. 従来の窒化法	3
1.2. 浸炭	5
1.2.1. 浸炭の特徴	5
1.2.2. 従来の浸炭法	6
1.3. プラズマプロセス	7
1.3.1. プラズマの定義とその特性	8
1.3.1.1. プラズマの定義	8
1.3.1.2. 放電特性	10
1.3.1.3. プラズマの試料内部への影響	11
1.3.2. プラズマ窒化・プラズマ浸炭とその特徴	12
1.3.2.1. プラズマ窒化	12
1.3.2.2. プラズマ浸炭	12
1.3.2.3. プラズマ処理の特徴	13
1.4. 従来の研究	13
1.4.1. プラズマ窒化に関する従来の研究	13
1.4.2. プラズマ浸炭に関する従来の研究	16
1.4.3. 従来の研究の問題点	17
2. 本研究の目的	18
3. 本研究の構成	19

参考文献	21
第2章 実験方法	
1. 試料作製方法	24
1.1. 窒化の試料作製方法	24
1.1.1. 供試材と窒化条件	24
1.1.2. プラズマ窒化装置と窒化の方法	28
1.1.3. Fe-18Cr-9Ni 合金のアンモニアガス窒化の方法	31
1.2. プラズマ浸炭	31
1.2.1. 供試材	31
1.2.2. プラズマ浸炭条件	32
2. 試料の評価方法	34
2.1. 硬さ測定	34
2.2. 組織観察	35
2.3. X線回折	35
2.4. EPMA分析	36
2.5. 化学分析	36
2.6. 発光分光分析	37
参考文献	38

第3章 フェライト系鉄合金 (Fe-X; (X=Ti, Cr)) のプラズマ窒化

1. はじめに	39
2. 実験結果	39
2.1. 窒化層の組織	39
2.1.1. 窒化層の光学顕微鏡組織	39
2.1.2. 窒化層の X 線回折	42
2.1.3. 窒化層断面における濃度分布	44
2.1.4. 窒化層の成長	44

2.2. 窒化層の硬さ	49
3. 考察	52
3.1. 窒化層の成長速度	52
3.2. 窒化層の強化機構	56
4. まとめ	60
参考文献	62

第4章 オーステナイト系鉄合金 (Fe-18Cr-9Ni) のプラズマ窒化

1. はじめに	64
2. 実験結果	65
2.1. 窒化層の組織	65
2.2. 窒化層の硬さ	67
2.3. X 線回折	68
2.3.1. 窒化層表面及び表面近傍における X 線回折	68
2.3.2. 窒化層先端近傍の内部窒化層における X 線回折	71
2.3.3. 窒化層構成の模式的説明	72
2.4. 窒化層の EPMA 分析	73
2.5. プラズマ窒化した試料表面層の化学分析	74
2.6. プラズマ窒化による窒化層の成長速度	75
3. 考察	76
3.1. 固溶窒素濃度とクロム窒化物	76
3.1.1. 固溶窒素濃度	76
3.1.2. 窒化層中に析出するクロム窒化物	78
3.2. プラズマ窒化による窒化層の成長速度	78
3.3. プラズマ窒化とアンモニアガス窒化による 内部窒化層への窒素供給量の比較	79
4. まとめ	85
参考文献	87

第5章 Fe-0.15C 合金のオーステナイト域におけるプラズマ浸炭

1. はじめに	89
2. 実験結果	89
2.1. 浸炭層の組織	89
2.2. 浸炭層の硬さ	90
2.3. 浸炭層の成長	93
2.4. 浸炭層の X 線回折	94
2.5. 浸炭層の EPMA による炭素濃度分析	95
3. 考察	96
3.1. プラズマ浸炭によるスーパーハードネス	96
3.2. プラズマ浸炭における反応種	98
4. まとめ	101
参考文献	102

第6章 低温プラズマを用いた表面改質反応におけるプラズマの役割

1. はじめに	103
2. 実験結果	106
2.1. スパッタリングの効果	106
2.1.1. 純鉄	106
2.1.2. Fe-Cr 合金	107
2.1.3. Fe-18Cr-9Ni 合金	108
2.2. プラズマ窒化の発光分光分析	109
3. 考察	111
3.1. プラズマ窒化におけるプラズマの役割	111
3.1.1. プラズマ窒化におけるスパッタリング	111
3.1.1.1. スパッタリング率	111
3.1.1.2. スパッタリング効果	112
3.1.2. プラズマ窒化におけるイオンの反応性	114

3.1.2.1. プラズマ中のイオンと励起種	115
3.1.2.2. プラズマ窒化による試料表面の固溶窒素濃度	115
3.2. プラズマ浸炭におけるプラズマの役割	118
3.2.1. プラズマ浸炭とガス浸炭	118
3.2.2. プラズマ浸炭におけるスパッタリング効果	118
4. まとめ	120
参考文献	122

第7章 総括

発表論文題目

謝辞

第1章 序論

1. 本研究の背景

各種の新素材が注目を集め、実用化が進められているなかで、鉄鋼材料の工業的重要性は不動であり、各種の研究が精力的に行われている [1]。通常、鉄鋼材料は最終製品になるまでの間になんらかの熱処理によってその性質が調整されている。機械構造用あるいは金型や工具に用いられる材料では、強さのみならず種々の表面特性も要求されるため、表面改質法の研究が盛んに行われている [2]。これら材料の表面改質法を、鉄鋼材料へ適用する立場から整理し、表 1.1 に示す [3]。

鉄鋼材料の表面改質における重要な因子は、プロセス温度と材料表面の組成である。第一のプロセスの温度については、温度を変態点以上とするか、それ以下とするかという選択がその一つである。変態点の上下で鉄鋼材料の結晶構造が変化するので、表面改質のプロセス温度は、強化範囲（材料表面や内部の強化層を含む）、固溶濃度（侵入拡散による表面改質では、材料への固溶濃度の変化及び改質層の成長速度の変化）、密着強度（結晶構造の違いによる表面生成物との密着強度の変化）などに影響を及ぼす。第二に、表面の化学組成を変化させるか否かの選択がある。高周波焼入れなどの場合は、材料の組織あるいは構造の変化による改質である。他方、PVD (Physical Vapor Deposition) や窒化などの場合は、材料表面への物質の堆積によるか、または材料表面への原子の侵入による改質である。PVD による材料表面への物質の堆積法の一例は、金型や工具などへの TiN 被覆がある。また、材料表面への原子の侵入による改質法には、鉄鋼材料の重要且つ基本的な表面改質技術として用いられている窒素を侵入させる“窒化”と炭素を侵入させる“浸炭”が挙げられる。

1.1. 窒化

1.1.1. 窒化の特徴

窒化は 1923 年に Fry によって発明された表面改質技術である [4]。その特徴は、

表 1.1 鉄鋼材料の表面改質方法の一覧

処 理 の 名 称 / (商 業 名)	処 理		形 態	
	材料組成の変化	処理雰囲気/エネルギー	変態の有無	変態の有無
高周波焼入れ, 電子ビーム焼入れ, レーザ-焼入れ	無	大 気/電 気	有	有
火炎焼入れ	無	大 気/火 力	有	有
固形浸炭	炭素	固形浸炭剤	有	有
液体浸炭	炭素	液体浸炭剤(溶融塩)	有	有
ガス浸炭	炭素	炭化水素 + 常 圧	有	有
真空浸炭, プラズマ浸炭	炭素	水素 + 他 減 圧	有	有
ボロナイドニング	有	固体, 液体, 気体	有	有
塩浴窒化/(タフトライド)	窒素, 炭素	液体(溶融/酸塩)	無	無
アンモニアガス窒化	窒素	常圧(NH ₃ +N ₂ /H ₂)	無	無
プラズマ窒化, プラズマ軟窒化	窒素, 炭素	減圧(NH ₃ +N ₂ /H ₂ +C _n H _m)	無	無
浸硫/(コーベット法, スルフル法)	硫黄	溶融塩浴	無	無
溶融塩浴による被覆/(TD法)	金属元素	液 体	有	有
湿式メッキ	金属炭化物	溶 融 塩 (無)電解	無	無
プラズマ溶射	金属炭化物	気 体	有/無	有
CVD - Chemical Vapor Deposition	金属炭化物	常 圧	有	有
PVD - Physical Vapor Deposition	金属炭化物	減 圧	無	無
PCVD - Plasma CVD	金属炭化物	減 圧	有	有

共析変態点以下の温度で窒化を行うことであり、鉄鋼材料の窒化には他の表面改質技術と比較して次のような利点がある。

- ① 焼入れ硬化(強化)することのできないオーステナイト系ステンレス鋼の表面硬化(強化)を可能にする。
- ② 変態を利用しないことから材料の変態による歪がない。この低歪による利点は単に寸法精度の向上にとどまらず、窒化後の仕上げのための機械加工を省略することも可能にする。
- ③ 耐摩耗性 [5] や疲労限が向上する [6]。特に、析出する窒化物のために高温硬さ (650℃ 以下の温度範囲) が高く、高温で疲労強度や耐摩耗性が要求される機械部品や金型に適用される [7]。例えば、焼入れ焼戻しを行ない HV=650 にした SKD 61 の 650℃ における硬さは HV=300 であるのに対して、プラズマ窒化して HV=1300 になった SKD 61 の 650℃ における硬さは HV=550 である [7]。このように窒化材には高温における軟化抵抗が大きい。
- ④ 焼入れでは得られない高い表面硬さを得ることが可能である。例えば、機械構造用鋼 JIS SCM415 を高周波焼入れした場合の表面硬さは HV(100g)=400 であるのに対して、窒化した表面硬さは HV(100g)=900 に達する [8]。
- ⑤ 鉄窒化物形成により耐食性が向上する [9]。

1.1.2. 従来の窒化法

工業的に広く用いられている窒化法には以下に示すような方法がある。

(1) アンモニアガス窒化

1923 年に Fry [4] によって発明されたアンモニアガス窒化は、1 気圧のアンモニア気流中で試料を 495~560℃ に 50~100 h 加熱保持して行なう方法である。窒化層は、試料表面から ζ -Fe₂N, ϵ -Fe₂₋₃N, そして γ' -Fe₄N の各相及びこれらの混合相から構成される外部窒化層と、その内側に母相に窒素を固溶した内部窒化層とから形成される。アンモニアガス窒化法によって形成される外部窒化層は極めて脆く、通常、研削によって取り除いてから使用する。また、アンモニアガス窒化には、

- (a) 長い処理時間を必要とすること,
- (b) 窒化層表面に亀裂や剥離の発生を生じ易いこと,
- (c) 450~500℃ 以下の温度域では脆い外部窒化層 (ϵ -Fe₂₋₃N や ζ -Fe₂N 相によって形成される層) が厚く成長すること

などの問題がある。更に、本研究で用いる Fe-18Cr-9Ni 合金のような高クロム合金は、その表面酸化被膜を除去しなければ窒化することができない。この表面酸化被膜の除去には塩酸や弗酸と硝酸の混合酸などを用いるので、廃酸処理も必要となる。

(2) 塩浴窒化

アルカリ金属のシアン塩 (主として, NaCN や KCN) あるいはシアン酸塩 (主として, NaCNO や KCNO) を 570℃ に加熱して熔融塩とし、この中に被処理物を浸漬して、窒化を行なう方法である。塩浴の組成から窒化と同時に浸炭反応も生じる。一般に、処理時間は短く 0.5~2 h 程度である。この処理法でも、 ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N 及び Fe₃C の混合相を外部窒化層として形成し、その内部に窒素を固溶した内部窒化層を形成する。このように、塩浴窒化は、アンモニアガス窒化の問題点の一つである脆い外部窒化層 ζ -Fe₂N の形成をなくし、窒化による表面の亀裂発生や外部窒化層の剥離などの難点を解消した。しかし、塩浴中にシアン基を含み毒性や環境汚染の問題があり、その対策に処理設備を必要とする。

(3) ガス軟窒化

塩浴窒化の問題を解決するために発明されたのがガス軟窒化である。この方法は、アンモニアガスと浸炭性のガスを反応管中へ 1 気圧まで導入し、570℃ 以下で窒素と同時に炭素も試料中へ侵入固溶拡散させる。通常、1~5 h の処理を行なう。この方法で形成される窒化層は、塩浴窒化の場合と同様、炭素を固溶した ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N 及び Fe₃C の混合相で構成される外部窒化層と、その内部に窒素を固溶した内部窒化層の二層である。ガス軟窒化は塩浴窒化の利点に加えて、吸熱型のガスを導入することでアンモニアの解離反応を促進し、結果的に窒化の初期反応を速めることに成功した。しかし、ガス軟窒化

も塩浴窒化と同様に外部窒化層として ϵ -Fe₂₋₃(N,C) を形成するので、窒化の進行とともに窒素の内部への補給が遅くなる。このために数百 μ m の窒化層を工業的に成長させることは困難である。更に、窒素による鉄の強化や鉄中の窒素の挙動を研究する方法としてのガス軟窒化は、窒素と炭素の両者による影響を受けるために現象を複雑にし、これらの解明を困難にする。

これらの技術の中で (2) 及び (3) の窒化法は、いずれも浸炭を伴う窒化方法であるのに対して、窒素のみを鉄合金中へ侵入拡散させる方法は、(1) アンモニアガス窒化と本研究で用いるプラズマ窒化 (後述する) である。

1.2. 浸炭

1.2.1. 浸炭の特徴

浸炭技術は古くから行われている表面改質技術であり、今日でもその重要性は変わることなく自動車部品や機械部品など様々な分野で広く用いられている。浸炭焼入れは、材料の表面層に種々の方法でオーステナイト域において炭素を侵入させ、炭素量を増加させた後、これを急冷することによって炭素固溶量の多いマルテンサイトに変態させて表面層の強化を図る表面改質技術である。材料内部の炭素量は浸炭前のままで浸炭層の炭素濃度よりも低いので、材料内部は浸炭層よりも低炭素のマルテンサイトになる。この結果、硬い表面と靱性のある内部とで材料を複合化することができる。その他の特徴として以下の項目を挙げることができる。

- ① 工業的には窒化よりも短時間で表面強化層を厚くすることができる。
- ② 工業的に窒化よりも硬化層を厚くすることができるので、大きな面圧を受ける軸受け部品などに対して浸炭を適用することができる。
- ③ 耐摩耗性及び疲労限を向上させる。

浸炭によって得られる機械的性質は、窒化によって得られる性質とよく似ているので、工業的処理において両者のうちいずれを選択するかは、技術的な条件と共に経済的な条件を考慮して行なわれる。例えば、

(1) 表面改質層の厚さ

- (a) 表面改質層の厚さが 1 mm 以上を必要とする場合、原則として浸炭を適用

する。ただし、使用温度が 300℃ 以上の場合は窒化を適用する。

(b) 表面改質層の厚さが 1 mm 以下の場合、原則として窒化を適用する。

特に、

(2) 耐食性も同時に必要な場合、窒化を適用する。

(3) 処理後の機械加工ができない場合、窒化を適用する。

1.2.2. 従来の浸炭法

浸炭の方法には、現在殆ど用いられなくなった従来法として、

(1) 固形浸炭、

(2) 液体浸炭、

があり、現在、工業的に広く用いられている浸炭法として、

(3) ガス浸炭、

(4) 真空浸炭

がある。更に、近年技術開発されて工業化されている方法として、本研究で用いるプラズマ浸炭（後述する）がある。以下に、(1)～(4) の浸炭技術について概要を述べる。

(1) 固形浸炭

固形浸炭は、木炭を主成分とし若干の浸炭促進剤を加えたペレット状の固体浸炭剤を被処理物と共に密封容器に入れて、容器の簡単な封止を行なった後、容器と共に所定温度に加熱保持する。試料は、ペレット状の浸炭剤中に埋没させる。2～3 mm の深い浸炭層を得ることができる反面、表面炭素濃度の制御や浸炭層の制御は難しく、浸炭後は再加熱により焼入れする必要がある。

固形浸炭は容易な方法であるが、

① 表面炭素濃度の制御が困難なこと、

② 浸炭後、一旦室温まで冷却してから再加熱によりオーステナイト化して焼き入れる必要があること、

③ 浸炭剤の粉塵による環境汚染

などの問題がある。

(2) 液体浸炭

浸炭性の熔融塩浴中に試料を浸漬して浸炭を行ない、その後ただちに焼入れを行なう方法である。昇温速度が速いこと、及び大型部品における温度の均一性がよいことなどの特徴がある。しかし、シアン塩による毒性、硝酸塩による爆発の危険性を有する熔融塩浴を用いるために、環境汚染と労働災害の問題がある。深い浸炭層を得ることが困難であり、浴組成の制御管理が煩雑であるなどの理由から今日では殆ど用いられていない。

(3) ガス浸炭

ガス浸炭法は、メタンガスやプロパンガスなどの炭化水素ガスを空気と混合して、燃焼（発熱型変成ガス）またはレトルト中で加熱して（吸熱型変成ガス）浸炭性ガスを浸炭炉へ導入して浸炭する方法である。ガス浸炭法は、表面炭素濃度の制御や連続処理が可能であることなど種々の特徴を有した浸炭方法である。一方、変成炉を必要とすること、炉気管理に精度を要すること、粒界酸化を生じ易いことなどの問題がある。

(4) 真空浸炭

真空中で昇温し、浸炭を減圧中に行なう方法である。真空中の加熱であるために試料は酸化など酸素の影響を受けない。即ち、酸素の影響による異常浸炭層の形成を防止できること、浸炭温度をガス浸炭よりも高く設定できるので高速浸炭であること、及び表面炭素濃度の制御が容易であることなどの特徴がある。しかし、真空浸炭は CH_4 等の炭化水素ガスを直接炉内に導入することができるが、被処理物表面に炭素の薄膜を形成するスーティングを発生し易いことなどの問題がある。

1.3. プラズマプロセス

鉄鋼材料の重要な表面改質技術である“窒化”や“浸炭”の従来技術には既述のようにプロセス上の問題点や材料学的問題点を抱えながら行なわれている。これらプロセス上の問題点を解決するためにプラズマを用いた窒化 [10, 11] や浸炭 [12,

13] が考案された。特に、プラズマ窒化 [脚注 1・1 参照] はガス窒化の多くの技術的問題点を解決することに成功しただけでなく、プラズマ浸炭技術の開発の基礎となった。

また、後述するようにプラズマ中において、電子、イオン及び中性ガスの間、更にこれら気相と被処理物表面との界面は非平衡状態になっている。このために被処理物表面はあたかも高温反応と同様な結果を得ること、更に、プロセスの発展性も望むことができる。例えば、プラズマ窒化後の表面に直流電圧による TiN スパッタリング蒸着膜を形成する方法が既に考案されている [14]。しかし、これらプラズマ処理における被処理物とプラズマとの反応性や、材料の性質の変化に関する詳細は現在なお明らかではない。このような背景からプラズマプロセッシングによる材料の高性能化を計るため、プラズマを用いた鉄合金の表面改質の反応性及び反応の結果得られる表面改質層の性質について材料学的立場から明らかにする必要がある。

1.3.1. プラズマの定義とその特性

1.3.1.1. プラズマの定義

後藤によれば、Langmuir が 1928 年に初めて "Plasma" という言葉を用いている [15]。"プラズマ" は、「正電気を帯びた粒子と、負電気を帯びた電子とがほぼ同じ密度で、従って、ほぼ電気的中性を保って分布している粒子集団」である。この

【脚注 1・1】 プラズマ窒化、プラズマ浸炭

クレックナーイオノン社の "Ionitriding" という商標から、日本国内では従来 "イオン窒化、イオン浸炭" という用語が一般的に使われてきた。気相の状態は、グロー放電によるプラズマ状態であること、反応に関与する種はイオンだけでなく、試料温度によって電気的に中性な励起種（ラディカル）が反応に関与すること、更に、イオン注入法による窒化や浸炭が実用化されることも予測され、将来の混乱を避けるためにも、本研究では "プラズマ窒化、プラズマ浸炭" の用語を使用する。

尚、"プラズマ窒化、プラズマ浸炭" の用語は "プラズマ化学、プラズマプロセッシング" の分野では広く用いられた用語である。

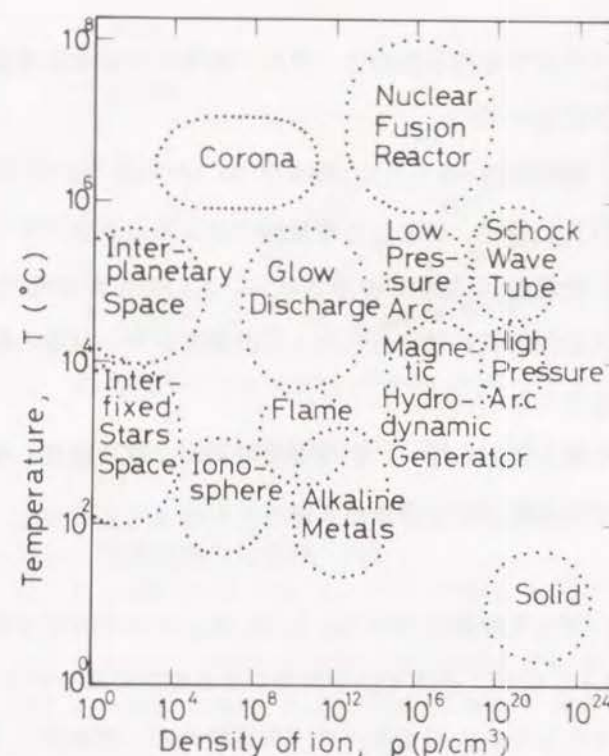


図 1.1 種々のプラズマの存在範囲 [15]

ような状態を 1835 年頃に Faraday が初めて実現した。1879 年頃に Crooks はプラズマ状態を "第 4 の物質状態" と呼んでいる。"プラズマ" は、放電によって作られることが多く、その特性は、"プラズマ" の温度（エネルギー）と密度によって異なる。図 1.1 [15] は種々の "プラズマ" での温度とイオン密度の領域を示す。本研究では "グロー放電 (Glow Discharge)" と呼ばれる最も一般的な方法を用いて "プラズマ" を得た。グロー放電によるプラズマ中には電子、イオン、及び中性ガスが存在し、それぞれの温度を T_e 、 T_i 、及び T_g と表わすと、

$$T_e \gg T_i > T_g$$

の関係がある。電子、イオン、中性ガスのそれぞれのエネルギーが異なるために、グロー放電によるプラズマを非平衡プラズマあるいは低温プラズマと呼ぶ。

1.3.1.2. 放電特性

本研究で用いるプラズマを得るための“グロー放電”の放電特性及び試料へ及ぼす影響について以下に述べる。

直流放電の電圧-電流特性 (V-I) の概略を Ne ($P=133\text{ Pa}$ (1 Torr)) の場合について、図 1.2 [16] に示す。主として電流値によって、正規グロー放電、異常グロー放電及びアーク放電の 3 種類に分類される。この中で本研究では異常グロー放電を用いて鉄合金の表面改質処理を行った。この異常グロー放電の特徴は、

- ① $dV/dI > 0$ であること、
 - ② 負グローが陰極全表面を覆い、かつ電流の増加は電流密度の増加によって消費されるので陰極降下が上昇すること
- である。

本研究において、プラズマ窒化では N_2 と H_2 を、またプラズマ浸炭では CH_4 と H_2 を真空槽中へ導入した後、直流電圧を印加しそれぞれの混合ガスを直流グロー放電によってプラズマ化した。この直流グロー放電特性の一例を図 1.3 に示す。図中の各 V-I 特性は全て正の勾配を持ち、正特性が認められた [17]。従って、本研究で用いるグロー放電は図 1.2 に示した異常グロー放電であることを示している。

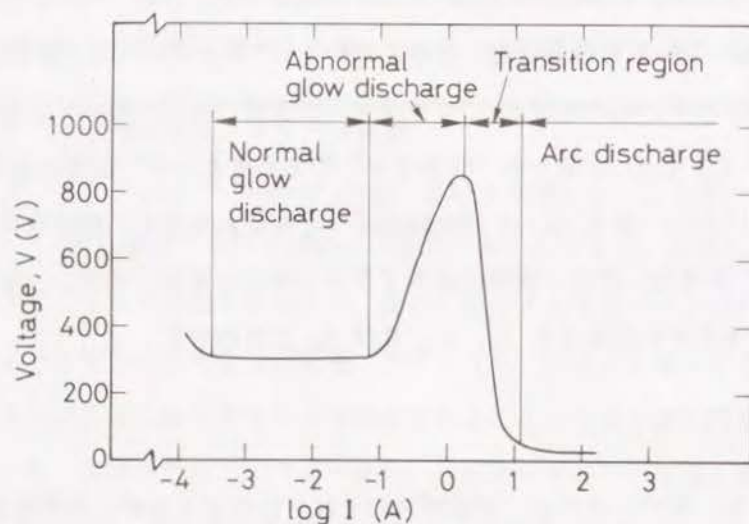


図 1.2 低圧ガスのグロー放電における電圧-電流特性の代表例 [16]
 $P=133\text{ Pa}$ の Ne.

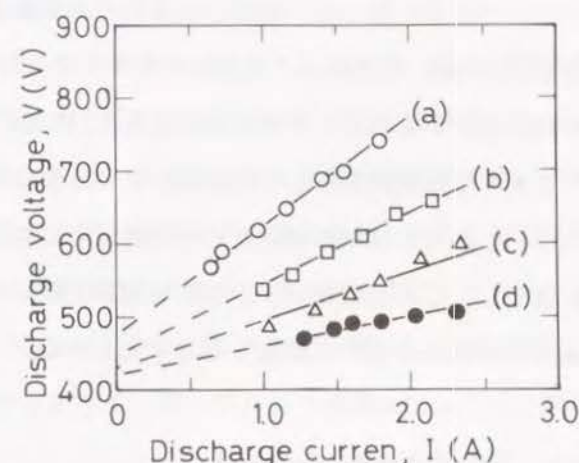


図 1.3 窒素ガスと水素ガスの種々の混合ガス比を用いたグロー放電中の電圧-電流特性の代表例 [17]

- (a) $N_2=100\text{ cc/min}$ と $H_2=210\text{ cc/min}$ の混合ガスによる V-I 特性
- (b) $N_2=140\text{ cc/min}$ と $H_2=350\text{ cc/min}$ の混合ガスによる V-I 特性
- (c) $N_2=270\text{ cc/min}$ と $H_2=360\text{ cc/min}$ の混合ガスによる V-I 特性
- (d) $N_2=250\text{ cc/min}$ と $H_2=750\text{ cc/min}$ の混合ガスによる V-I 特性

1.3.1.3. プラズマの試料内部への影響

ガス窒化反応は、試料表面にアンモニアガスが吸着し、試料の Fe を触媒として熱解離反応が進行して原子状の窒素を生じる。この原子状の窒素が試料表面から内部へ拡散して、窒化反応が進行する。一方、プラズマ窒化は、気相中において試料表面近傍（本研究の場合、高々 1 mm 以内）で加速されたイオンが試料表面へ衝突して窒化反応が進行する。この場合、加速されたイオンが試料表面から試料内部の深くまで直接侵入すれば、窒化層の成長は見掛け上、速くなる。加速したイオンを固体内へ直接侵入させるイオン注入法は、固体表面からできるだけ深く内部へ注入するために、イオンを高エネルギーにしている。イオンの浸透深さは、浸透するイオンの原子番号または質量に反比例、加速エネルギーに比例、注入イオンのエネルギーに比例する。例えば、400 keV の $^{14}N^+$ を Fe-18Cr-9Ni 合金に 12 時間注入すると窒素イオンは表面から 0.6 μm の深さまで到達する [18]。しかし、10 keV の N^+ を Fe に注入した場合、イオンの到達距離は 10 nm、1 keV の N^+ の場合には 1 nm である [18]。本研究における最大印加電圧は、プラズマ窒化で 1.5 kV、

プラズマ浸炭で 0.4 kV である。従って、電離した電子のエネルギーは最大でも窒化で 1.5 keV、浸炭で 0.4 keV であり、これと同じエネルギーのイオンが存在したとしても、イオンの試料表面から内部への侵入深さは高々 10 nm 以下と見積られる。従って、本研究のプラズマでは試料表面から内部深くまで直接窒化作用や浸炭作用をするとは考えられない。即ち、試料の窒化反応や浸炭反応に有効なプラズマ中の反応種は試料表面に吸着し、この反応種の中から試料表面で窒素や炭素が試料中へ侵入し、侵入した窒素や炭素が合金中を拡散すると考えられる。

1.3.2. プラズマ窒化・プラズマ浸炭とその特徴

1.3.2.1. プラズマ窒化

真空容器中へガス（窒化用ガス： N_2 または NH_3 、希釈用ガス： H_2 または Ar を適当な比率で混合したガス）を 13.3 Pa (0.1 Torr)～1.33 kPa (10 Torr) 程度導入し、直流電圧を印加してグロー放電を発生させることによって導入したガスをプラズマ化する。この時、被処理物を陰極に、真空容器と対向電極を陽極に配置する。プラズマ中の N_iH_j ($i=1, j=1\sim5; i=2, j=2$) などのイオン [19] が被処理物表面へ衝突し、窒素を侵入・固溶・拡散させる。イオンの衝突によって被処理物は加熱されるので、基本的には特別の加熱源は不要である。

1.3.2.2. プラズマ浸炭

浸炭ガスとして炭化水素系のガス (CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} など) を 13.3 Pa (0.1 Torr)～1.33 kPa (10 Torr) 程度、また希釈ガスとして H_2 または Ar を真空容器中へ導入し、グロー放電によってこれらの混合ガスをプラズマ化して浸炭する方法である。このプラズマ浸炭法は、ガス浸炭のように変成炉を必要としないこと、ガス消費量が少ないこと、更に表面炭素濃度の制御が容易なことなどを特徴とする。

また、後述するように試料温度が同じであれば、真空浸炭やガス浸炭よりも浸炭層の成長は速いことが判っている [12, 13]。

1.3.2.3. プラズマ処理の特徴

プラズマ窒化及びプラズマ浸炭に共通する特徴は、従来の窒化や浸炭に比べて極めて高い反応効率を持つことである。その具体的な指標の一つはガス消費量である。即ち、真空浸炭を除き従来の浸炭方法は大気圧中で処理する。このため、導入したガスの殆どは被処理物表面と接触せずに排気され、反応したガス量に比較してガス消費量は多く、反応効率は低い。他方、プラズマ窒化やプラズマ浸炭では、導入するガス量は高々 1.33 kPa (10 Torr) であり、導入したガスの内、最大 1% は被処理物表面へ輸送され反応する。従って、ガス消費量は少なく、反応効率が高いといえる。

また、従来のガス窒化によってステンレス鋼のような高クロム鋼を窒化する場合、例えば、弗酸と硝酸の混合酸のような強い酸を用いて表面のクロム酸化被膜を除去するという煩雑な前処理が必要である。しかし、プラズマ窒化は、このような前処理を全く必要としないことや、塩浴窒化や液体浸炭で問題となる毒性や環境汚染もないことも大きな特徴である。

更に、ガス浸炭は変成炉から浸炭ガスを供給する必要があるのに対して、プラズマ浸炭では変成炉を必要としないために装置が簡単になり、浸炭雰囲気や表面炭素濃度の制御も容易である。

以上、述べたようにプラズマ窒化やプラズマ浸炭は従来の窒化や浸炭が抱える種々のプロセス上の問題点を解決できる技術である。またプラズマ処理された鉄鋼材料で従来法より優れた耐摩耗性 [5] や疲労強さ [6] を得ることができるとの報告もある。

1.4. 従来の研究

1.4.1. プラズマ窒化に関する従来の研究

従来のプラズマ窒化の殆どの研究はフェライト系合金を対象としている。これらの研究内容は、窒化速度、析出物、強度特性、窒化反応過程及びプラズマ物性に関するものに分類される。

(1) 窒化速度

プラズマ窒化装置の工業化に貢献した Knüppel ら [10] は、実用窒化鋼 (DIN 30CrMoV9 鋼) のプラズマ窒化とガス窒化を比較し、プラズマ窒化による窒化層の成長速度が大きいことを指摘した。しかし、プラズマ窒化中の試料温度の測定などに問題があり、プラズマ窒化とガス窒化の比較は必ずしも正しくない。

Seybolt [20] は、Fe-1%Ti, Fe-1%Cr, Fe-1%Al, Fe-1%V 合金などをプラズマ窒化し、外部窒化層と内部窒化層の形成を明確にした上で、内部窒化層の成長速度を内部酸化の速度論によって議論した。しかし、窒化の温度条件を一水準のみに對して行っているため、厳密な速度論的取扱いがなされていない。

Edenhofer [11] は、プラズマ窒化による窒化層の成長速度がガス窒化よりも速いことから合金中で特別な窒素の拡散機構が存在することを示唆した。しかし、具体的な拡散機構などは示されていず、既述のようにプラズマの影響は合金表面から高々 10 nm であること、また外部窒化層が合金表面に形成されることなどを考慮すると、窒素の拡散の促進を実験的に確かめる必要があり、より詳細な研究を要する。

枝村 [21] は、実用鋼 S15C 鋼のプラズマ軟窒化において外部窒化層の内側に形成される内部窒化層の形成速度を、窒素の拡散によって説明した。この結果は、プラズマ窒化の成長速度がガス窒化とほぼ等しいことを示唆している。この研究で用いられている処理は軟窒化であって、試料中へは窒素と炭素とが同時に侵入固溶拡散するので、組織や成長速度に窒素以外に炭素の影響が含まれている。

以上のように、従来プラズマ窒化に関する多くの研究が報告されているが、これらの中で窒化の促進があるとする研究 [10, 11] と、逆に促進効果が認められないとする研究 [21] がある。このプラズマによる促進効果の有無を明確にすることが現在重要な課題の一つとなっている。

(2) 析出物

Philips と Seybolt [22] は、Fe-1%Cr, Fe-1%Ti 合金などを用いてプラズマ窒化による析出物に関する研究を行っている。Fe-Cr 合金の場合、7~60 x

2.5~6 nm の大きさの CrN を析出すること、Fe-Ti 合金の場合、1.5 nm 以下のドット状の TiN が析出することを示している。しかし、析出物の大きさを示すに止まり、析出物と母相との結晶学的方位関係や析出物による強化に関しては言及していない。

(3) 強度特性

プラズマ窒化合金の強度特性の研究は主として外部窒化層の特性に関する耐摩耗性、疲労強度に関するものであって、内部窒化層の強度特性を詳細に検討した研究は極めて少ない。ガス窒化の場合の代表的な研究例を以下に示すが、プラズマ窒化による類似の研究例はない。

石澤 [23] は Fe-(0.2~2.1)C-(1.1~1.6)Al-1.5Cr-(0.2~0.4)Mo 合金を用いて窒化して窒素の硬化に及ぼす炭素量の影響について検討したが、炭素量は硬さに影響しないことを示した。

錦織 [24] は、Fe-(0~4.75)Al-(0~4.95)Cr-(0~4.0)Mo-(0~4.0)Ni 合金をアンモニアガス窒化して各合金元素が窒化層に及ぼす影響を検討した。合金元素による窒化物を析出する場合、窒化層の硬さが HV=1000 以上になるに對し、 α -Fe 中へ窒素が固溶した場合の窒化層の硬さは HV~850 となることを示した。

Ronay [25] は、アンモニアガス窒化した Fe-(0.39~2.10)Ti-(0~5.14)Ni-(0~0.31)Si-(0~0.41)Mn 合金において析出物に注目し、強化機構を析出物と母相との整合歪から検討した。その結果、Fe₄N と 1.5 nm 以下の微細析出物 TiN との同時析出によって窒化材は強化されることを明らかにしている。

上記の研究で用いられた合金系は多くの合金元素を含むために、強化機構も複雑である。より詳細な議論を行うためには、二元系合金を用いた単純な状況での研究が必要である。

(4) プラズマ窒化反応過程

Edenhofer [11] はプラズマ窒化の反応機構について以下のような機構を提案した。スパッタされた Fe がプラズマ中の N⁺ と反応して FeN を生成し、これが試料表面へ再吸着する。FeN は低次の鉄窒化物 ϵ -Fe₂₋₃N \rightarrow γ' -Fe₄N へと分

解し、余剰の窒素は内部へ拡散する。しかし、合金表面での FeN の形成を現在まで実験的に確かめた研究は殆ど見当たらない。枝村 [21] が Ti を鉄合金試料で挟んでプラズマ窒化して Ti 表面から γ -Fe₂N を検出して、Edenhofer [11] のプラズマ窒化反応機構のモデルを支持している。

(5) プラズマ物性

Hudis [19] は、20%N₂ + (0~80)%H₂ + (80~0)%Ar の混合ガスのプラズマ診断を行なって、プラズマ窒化反応の素過程を明らかにした。分子イオン N_iH_j ($i=1, j=1\sim5; i=2, j=2$) が窒化反応に有効であることを示した。しかし、ガス混合比を変化させるとプラズマ中の状態 (イオン種などの生成比率) が異なるにもかかわらず、放電電流の制御によって試料温度を 500℃ に一定に保ち、窒化層の成長に及ぼす影響を無視している。また、窒化層の成長速度、窒化による強化機構、更に、窒化物の同定などについては述べられていない。

他方、オーステナイト系合金を対象とした研究は極めて少ない [26, 27]。オーステナイト系合金の強化が変態を利用して行えないことから、窒化による強化が注目されていたが、従来の研究ではガスのみならず、プラズマによってもこの系の合金を窒化できないと報告されていた [28]。しかし、著者らは、1975 年に前処理 (表面酸化被膜の除去) 無しで低温 (550℃ 以下の温度) においてオーステナイト系 Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化に関する予備的研究を行い、プラズマによって初めて窒化できることを見いだした [29]。また、この合金のプラズマ窒化では、フェライト系合金での結果とは異なる窒化挙動を示すことを見いだした。即ち、フェライト系合金で形成される表面窒化物層がオーステナイト系合金では形成しない。しかし、その後オーステナイト系合金に対しての研究は少なく、窒化挙動そのものが十分判っていない。

1.4.2. プラズマ浸炭に関する従来の研究

近年、表 1.1 に示したようにプラズマ窒化と同様に、炭化水素系のガスのプラズマを用いて浸炭できることを見いだされ [12, 13]、一部で工業化されるとともに研

究が活発化してきた [30]。Grube [12, 13] は、鉄合金を CH₄ と H₂ の混合ガスを用いてプラズマ浸炭を行い、真空浸炭よりも 2 倍の浸炭速度を得たこと、その原因としてプラズマから試料表面への炭素の輸送速度が極めて速いことを示した。その他の多くの研究 [31] は、従来のガス浸炭焼入れでの硬化層と同様の硬化層を得るためのプラズマ浸炭の条件の最適化の研究であり、プラズマ浸炭後にいわゆる "拡散処理" を実施することが多い。これに対して、プラズマ浸炭処理によって得られる浸炭層の特性やプラズマ浸炭反応の機構に関する研究は少なく [3, 32, 33, 34]、現在なお不明な点が数多く残っている。

1.4.3. 従来の研究の問題点

以下に従来の研究の問題点を整理する。

プラズマ窒化した合金での窒化速度、析出物、固溶窒素量、及び強化機構などについて実験的に精確な挙動が十分把握されておらず、これらに関して立ち入った議論が行えない点の一つの大きな問題点である。これらは、従来の研究では多くの合金元素を含む実用鋼を取扱い、状況が複雑であること、また合金元素濃度やプラズマ処理温度の影響を系統的に検討していないことなどによる。

更に、プラズマ処理とガス処理の結果を厳密に比較検討した研究が殆どないために、例えば、従来のプラズマ処理での特徴である窒化速度の促進の可否 [10, 11, 21] の検討が十分行なわれていないだけでなく、プラズマ窒化などの窒化機構が今なお解明されていないことも大きな問題点として挙げられる。また、プラズマ処理中スパッタリング現象が生じていることが予想されるにもかかわらず、この点に言及した研究はない。

著者らは、オーステナイト系 Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化の予備的研究において、合金表面に外部窒化層の形成が認められない結果を得ていることから、この合金においてプラズマと合金の直接反応を明らかにすることの可能性が期待できる。この合金系において、窒化速度、固溶窒素濃度、窒化物などの詳細な研究が必要である。更に、プラズマ窒化の特徴を明確にするためには、従来窒化不可能とされていたこの系の合金のガス窒化を可能とし、その窒化挙動を明らかにする必要が

ある。

従来、プラズマ浸炭も、強化（耐摩耗性など）と生産性の観点から注目されて研究されていた。その多くの研究は、プラズマ浸炭を従来のガス浸炭の条件に合わせて行い、得られる浸炭層の諸性質の違いを比較検討している。しかし、単純なプラズマ浸炭挙動はプラズマ処理機構を解明する上で重要である。更に、プラズマ処理機構の観点からは、プラズマ窒化とプラズマ浸炭を統一的にプラズマの効果を捉えることは全くなされていない点も大きな課題として残されている。

2. 本研究の目的

本研究の目的は、第一にプラズマ窒化及び浸炭の機構を材料学的立場から明らかにすること、第二にプラズマ処理（特に、窒化）した合金の強化機構を解明することである。

プラズマ窒化及びプラズマ浸炭の研究は、鉄鋼材料の表面強化の工業的重要性から用途に対応した処理条件の最適化について多くなされてきた [6, 35]。しかし、前節で述べたように、プラズマ窒化やプラズマ浸炭の機構や処理材の強化機構について十分解明されたとは言い難い。これらの点を明らかにすることは、プラズマ条件を制御することによって材料特性の制御を可能にするばかりでなく、プラズマ処理を傾斜機能材料やナノメータコンポジット材料、更に種々の機能性窒化物や炭化物材料の製法として応用展開を図る際に基礎的な知見の提供が期待できる。

本研究の第一の目的であるプラズマ窒化や浸炭の機構の研究では、先ずプラズマ窒化について詳細に検討し、その機構を明らかにした上で、この機構がプラズマ窒化に特有のものでなく、プラズマ浸炭についても適用できることを明らかにする。このために、プラズマ窒化機構に関する研究は、フェライト系とオーステナイト系合金それぞれのプラズマ窒化速度を合金元素の窒化物と表面窒素量に注目し、従来報告されていたプラズマ窒化の大きな特徴である窒化速度の促進効果の可否を明確にする。ここで、ガス窒化とプラズマ窒化の精確な比較を行なうため、従来不可能とされていたオーステナイト系合金のガス窒化を試みた。次に、プラズマ窒化におけるプラズマの役割をガス窒化での結果と比較検討しながら、従来全く知られてい

ないプラズマと合金との直接反応の観点とスパッタリングの観点からオーステナイト系合金において明らかにする。特に、前者についてはプラズマによる表面固溶窒素濃度に注目して検討した。更に、これらの観点から、フェライト系とオーステナイト系合金のプラズマ窒化機構を統一的に理解することを試みる。

鉄鋼材料中で窒素と同様の挙動を示す炭素についても浸炭層の析出相、炭素濃度分布を研究し、プラズマ窒化におけるプラズマの役割が窒化固有のものでなく、プラズマ浸炭でも同じ役割を果たすことを示す。

本研究の第二の目的であるプラズマ窒化した合金の強化機構を明らかにするために、合金元素（Ti）濃度を变化させた一連の単純な二元系（Fe-Ti）合金を用いる。これにより析出物が Ti の窒化物のみである単純な状況とした上で、析出物の体積比の強度に及ぼす影響を系統的に検討し、従来の転位と析出物との相互作用によるモデルに基づいて、析出物の体積比による強化機構の変化を議論する。

3. 本研究の構成

本論文は、以下の内容によって 7 章から構成されている。

第 2 章では、本研究で用いた合金試料とプラズマ処理についての実験方法をまとめて示す。

まず、フェライト系合金の窒化に対しては、合金元素濃度の影響を詳細に検討するために選んだ Fe-Ti 合金、比較検討のために選んだ純鉄、及び Fe-19Cr 合金、更に、オーステナイト系合金の窒化に選んだ Fe-18Cr-9Ni 合金の組成と熱処理に関して述べている。次に、プラズマ窒化及びプラズマ浸炭の装置を概説し、熱処理条件を示す。本研究でのプラズマ処理は直流グロー放電による低温プラズマを用いて、工業的生産性を考慮して従来のガス窒化温度域 550~590℃ よりも低い温度域（450~550℃）で行なったことを特徴としている。処理材の特性、組織、組成の評価方法を示すとともに、プラズマ診断を行なうための発光分光分析の方法について述べる。

第 3 章では、フェライト系の鉄合金（Fe-Ti, Fe-19Cr）のプラズマ窒化挙動について、特に、合金元素濃度と処理温度依存性に注目して研究を行う。これらの合

金のプラズマ窒化機構を内部酸化の速度式を用いて速度論的に議論し、これを明らかにする。また、これらの合金の強化を析出物粒子と転位との相互作用による従来のモデルに基づいて検討し、強化機構を明らかにする。

第4章では、オーステナイト系合金のアンモニアガス窒化及びプラズマ窒化を取扱う。まず、従来不可能とされていたアンモニアガス窒化が雰囲気を制御することにより可能であることを見いだしている。また、プラズマ窒化とガス窒化を速度論的に取り扱い、従来知られていたプラズマによる窒化速度の促進が認められないことを明確にする。更に、オーステナイト系合金のプラズマ窒化材における特徴を明らかにする。

第5章は、フェライト系鉄合金のプラズマ浸炭の浸炭速度や強化特性について論じる。プラズマを用いることによって高いガス効率で浸炭できることを示す。

第6章では、まず、プラズマ窒化の特徴をガス窒化と比較して整理し、オーステナイト系合金でプラズマ合金の直接反応とスパッタリング効果を指摘する。これらのプラズマの特徴に基づいて、オーステナイト系とフェライト系合金のプラズマ窒化、更にはプラズマ浸炭を統一的に説明できることを明らかにする。

第7章は、総括である。

参考文献

1. 例えば,
I. Tamura, C. Ouchi, T. Tanaka, and H. Sekine: Thermomechanical Processing of High Strength Low Alloy Steels, (1988), Butterworths, London.
2. 拡散を利用した方法に関して、例えば,
2.1. 山中久彦: イオン窒化法, (1976), 日刊工業新聞社, 東京.
表面被覆法に関して、例えば,
2.2. 土居 陽, 土井良彦: 日本金属学会会報, 22(1983), 8.
3. 桑原秀行, 松岡裕明, 高田 潤, 田村今男: プレーティングとコーティング, 10(1990), 54.
4. A. Fry: Stahl und Eisen, 43(1923), 1271.
5. 苧野兵衛, 岡本康治, 松田昭三, 喜多 清: 日本金属学会誌, 41(1977), 225.
6. 喜多 清, 松田昭三, 苧野兵衛, 中村 宏, 堀川 武, 岡崎章三: 日本金属学会誌, 37(1973), 26.
7. 日本熱処理技術協会工具鋼の窒化研究部会資料: イオン窒化した工具鋼の高温硬さとヒートチェック試験について, (1980).
8. 財団法人応用科学研究所技術資料
9. 桑原秀行, 松岡裕明, 高田 潤, 富井洋一, 菊池潮美, 近藤文治: 日本国特許公開特許公報 (A) 平 2-118059.
10. H. Knüppel, K. Brotzmann, and F. Eberhard: Stahl und Eisen, 78(1958), 1871.
11. B. Edenhofer: Heat Treatment of Metals, (1974), 23.
12. W. L. Grube and J. G. Gay: Metal. Trans., 9A(1978), 1421.
13. W. L. Grube: J. Vac. Technol., 16(1979), 335.
14. H. Michel and M. Gantois: French Patent, 77-17439, 77/50.
15. 後藤憲一: プラズマの世界 - 第四の物質状態をさぐる, (1976), 講談社, 東京.
16. 電気学会編: 放電ハンドブック, (1984), オーム社, 東京.

17. 桑原秀行, 八戸 優, 空 伸之助: 日本熱処理技術協会第3回講演大会概要集, (1975), 19.
18. M. Baron, A. L. Chang, J. Schreurs, and Rossowsky: Nuclear Instruments and Methods, 182/183(1981), 531.
19. M. Hudis: J. Apply. Phys., 44(1973), 1489.
20. A. U. Seybolt: Trans. Met. AIME, 245(1969), 769.
21. 枝村瑞郎: 京都大学学位論文, (1981).
22. V. A. Philips and A. U. Seybolt: Trans. Met. AIME, 252(1968), 2515.
23. 石澤命知: 鉄と鋼, 18(1932), 468.
24. 錦織清治: 電気製鋼, 10(1934), 305.
25. M. Ronay: Metal. Trans., 12A(1981), 1951.
26. 山本敏文: 関西大学工学部特別研究報告 (1979)., 山元秀和: 関西大学工学部特別研究報告 (1979).
27. H. Kuwahara, J. Takada, and I. Tamura: Proceedings of 7th International Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, July 1985, Edited by C. J. Timmermans (International Union of Pure and Applied Chemistry, Eindhoven, 1985), 473.
28. 浦尾亮一, 中島和夫, 千早 正: 日本金属学会誌, 39(1975), 894.
29. 桑原秀行: 未発表
30. 例えば,
F. Hombeck and W. Rembges: Proceedings of the 4th International Conference of Heat Treatment, London, May 1984. Edited by R. Priestner (The Metals Society, London), (1984), 51.1.
31. 例えば,
B. J. Taylor: Surface Engineering, 1(1985), 255.
32. P. Casadesus, J. M. Picazo, and M. Gantois: Proceedings of the 7th International Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, July 1985. Edited by C. J. Timmermans (International Union of Pure and Applied

- Chemistry), (1985), 491.
33. H. Kuwahara, J. Takada, and I. Tamura: Proceedings of the 8th International Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo, September 1987. Edited by K. Akashi (International Union of Pure and Applied Chemistry), (1987), 1709.
34. R. Urao, N. Uchiyama, T. Adachi, and N. Asahi: Proceedings of the 8th International Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo, September 1987. Edited by K. Akashi (International Union of Pure and Applied Chemistry), (1987), 1686.
35. B. Edenhofer: Heat Treatment of Metals, (1974), 60.

第2章 実験方法

1. 試料作製方法

1.1. 窒化の試料作製方法

1.1.1. 供試材と窒化条件

Fe-N 系平衡状態図 [1] を図 2.1 に示す。この Fe-N 系では、590℃ 以上において窒素濃度が 0.1 wt% を越えるとフェライト相とオーステナイト相の 2 相になる。窒素はオーステナイト相を安定化し、マルテンサイト変態開始温度 M_s 点を下げる [2]。720℃ で窒化し、Fe-N のオーステナイト相から液体窒素に急冷してもマルテンサイトに変態しない [3] ので、窒化による充分な強化は期待できない。従って、鉄鋼材料の強化を目的とした工業的な窒化は 590℃ 以下の温度域で行われている。そこで、本研究の窒化も 590℃ 以下の温度域において行う。

日本工業規格に規定される機械構造用鋼は、590℃ 以下の温度域で BCC 構造のフ

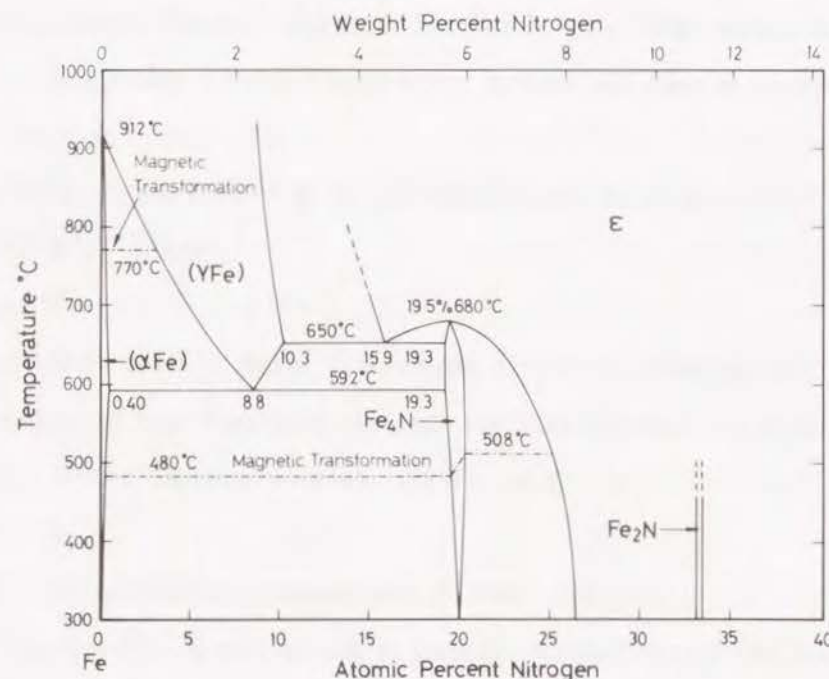


図 2.1 Fe-N 系平衡状態図 [1]

ェライト相であるが、その化学組成は多成分であり窒化挙動の解明には適さない。これは、実用構造鋼は炭素を含み、窒化挙動を Fe-C-N 3 元系として考える必要があること、更に、炭化物生成元素は窒化物生成元素でもあることが多いからである。例えば、JIS G4105 に規定される SCM 415 鋼を窒化すると単純な CrN や MoN ではなく、Cr(N,C) や Mo(N,C) として析出する可能性がある。このため、本研究では、窒化挙動を単純化するために 2 元系のフェライト系鉄合金を供試材として選んだ。合金元素量が窒化に及ぼす影響を調べるために Fe-Ti 合金を用い、また、合金元素の種類が窒化に及ぼす影響を調べるために Fe-Ti 合金と Fe-19Cr 合金を対比させて研究する。Ti は、窒素と極めて容易に反応して安定な窒化物を形成するのに対して、Cr は Ti に比べると緩やかに窒素と反応し安定な窒化物を形成する。特に、Fe-19Cr 合金はフェライト系ステンレス鋼 (JIS G4303 に規定される SUS 430) の化学組成にほぼ等しく、本研究の結果を工業的に直接利用できることが期待される。更に、Fe-19Cr 合金に Ni を添加した Fe-18Cr-9Ni 合金はオーステナイト系ステンレス鋼と同類である。これらの窒化挙動の比較を可能とし、実用的にも有意義な情報を提供することになる。

既述のように強化を目的とした窒化の場合、590℃ 以下の温度で窒化する必要があるが、FCC 構造の鉄合金の窒化を 590℃ 以下の温度域で行なうためには、化学組成を調整しなければならない。代表例として Fe-(17-25)Cr に (8-20)Ni を添加した室温で FCC 構造のオーステナイト系ステンレス鋼がある [4]。このような高クロム鉄合金をガス窒化することは困難であるが、プラズマ窒化によれば容易に窒化できる。即ち、Fe-18Cr-9Ni 合金はプラズマ窒化挙動を明確にする本研究の目的に最も適した合金といえる。

純鉄 (99.9%) と高純度 Ti (99.9%) または高純度 Cr (99.9%) を所定の組成に調整し、高周波真空溶解によって溶製した後、熱間鍛造を行なって $\phi 10$ mm の Fe-Ti と Fe-Cr 合金を作製した。同様に、 $10 \times 10 \times 200$ mm³ の Fe-18Cr-9Ni 合金を作製した。これらの供試材の化学組成を表 2.1 に示す。これらの材料から所定の形状の試料を切り出した。試料の主な形状を図 2.2 に示す。

窒化を行なう前に、供試材の均質化を目的として焼鈍を行った。備考欄の A~G

表 2.1 供試材の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Ti	Cu	N x10 ³	O x10 ³	H	備考
Fe	<0.003	0.002	0.006	<0.001	<0.001	—	—	<0.001	0.001	—	0.6	3	—	A
Fe-0.11Ti	0.0012	0.005	0.029	0.004	0.007	—	—	0.001	0.11	—	2.5	4.1	Tr	B
Fe-0.43Ti	0.0012	0.006	0.027	0.004	0.004	—	—	0.001	0.43	—	1.7	4.2	Tr	C
Fe-0.90Ti	0.0010	0.007	0.005	0.003	0.010	—	—	0.001	0.90	—	1.9	2.9	Tr	D
Fe-1.04Ti	0.0021	0.004	<0.01	0.0001	0.0001	—	—	0.006	1.04	—	0.1	4.1	—	E
Fe-1.48Ti	0.0012	0.007	0.007	0.005	0.007	—	—	0.001	1.48	—	2.1	2.2	Tr	E
Fe-2.07Ti	0.0045	0.003	<0.01	0.0001	0.0001	—	—	0.006	2.07	—	0.4	3.4	—	E
Fe-2.58Ti	0.0041	0.002	<0.01	0.0001	0.0001	—	—	0.005	2.58	—	0.4	4.1	—	E
Fe-3Cr	0.003	0.22	<0.01	0.001	0.001	—	2.98	<0.001	0.020	—	0.5	3	—	F
Fe-19Cr	0.002	0.24	<0.01	0.001	0.001	—	18.64	<0.001	0.025	—	1.1	4	—	G
Fe-18Cr-9Ni	0.034	0.36	1.76	0.034	0.012	9.23	18.00	—	—	0.17	3	5	—	H

A: 1000°C × 1.0 h ↑ 放冷
 B: 700°C × 2.0 h ↑ 放冷
 C: 900°C × 2.0 h ↑ 放冷
 D: 1000°C × 2.0 h ↑ 放冷
 E: 1100°C × 3.0 h ↑ 放冷
 F: 800°C × 2.0 h ↑ 放冷
 G: 1100°C × 0.5 h ↑ 放冷
 H: 1200°C × 1.0 h ↑ 水冷

はそれぞれ焼鈍条件の区分を示している。純鉄は 1000°C に 1 h, Fe-Ti 合金は 700~1100°C に 1~3 h, Fe-3Cr 合金は 800°C に 2 h, Fe-19Cr 合金は 1100°C で 30 min, 真空中で焼鈍し, その後室温に放冷した。また, Fe-18Cr-9Ni 合金は 1150°C で 1 h 加熱してから水冷してオーステナイト相の安定化及び化学組成の均質化を行った。

主要な窒化処理条件をまとめて表 2.2 に示す。

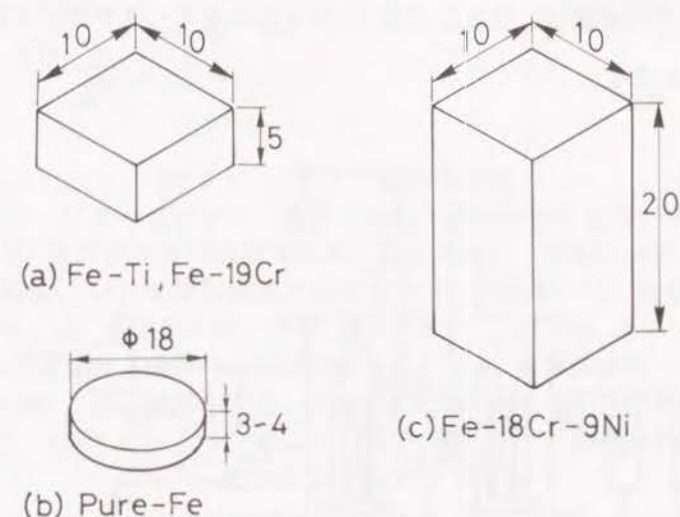


図 2.2 窒化用試料の形状

- (a) Fe-Ti 及び Fe-19Cr 合金のプラズマ窒化用試料
 (b) 純 Fe のプラズマ及びアンモニアガス窒化用試料
 (c) Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化及びアンモニアガス窒化用試料

表 2.2 プラズマ窒化条件

試料温度, (°C)	450, 480, 500, 520, 530, 550, 560
窒化時間, (h)	1, 3, 4, 5, 8, 12, 16, 30
直流電圧, (V)	400-450, 1500
全圧力, (kPa)	0.4-0.67
ガス混合率, (%)	25%N ₂ -75%H ₂ , 70%N ₂ -30%H ₂

1.1.2. プラズマ窒化装置と窒化の方法

本研究のプラズマ窒化は、直流グロー放電を用いて行なう。このために装置は主として、真空槽、真空ポンプ、直流電源、加熱ヒーターとその電源、ガス制御器、温度制御器、圧力計及び記録計から構成する必要がある。その概略を図 2.3 に示す。

図 2.3 (a) は 真空槽内に加熱用ヒーターを備え、試料温度と放電電圧を独立に設定できるように改良した装置である。本装置は、主として第 3 章で述べるフェライト系鉄合金のプラズマ窒化に用いた。

また、図 2.3 (b) は加熱用ヒーターのない装置で、図 2.3 (a) に示した装置の原型である。この装置は、主として第 4 章に述べるオーステナイト系鉄合金のプラズマ窒化に用いた。

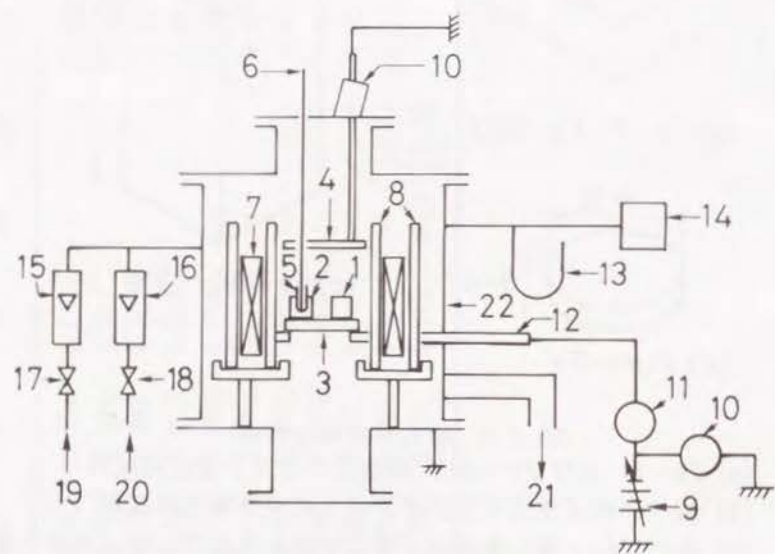


図 2.3 プラズマ窒化用装置

(a) 主としてフェライト系鉄合金のプラズマ窒化に用いた装置

- (1) 試料 (2) 温度測定及び制御用試料 (3) 試料台 (陰極へ接続)
- (4) 陽極 (接地) (5) 熱電対保護用石英管 (6) 熱電対 (7) ヒーター
- (8) 外側及び内側石英管 (9) 直流電源 (10) 直流電圧計 (11) 直流電流計
- (12) 高圧導入端子 (直流電源の陰極へ接続) (13) Hg マノメーター
- (14) Hg 回転マクラウド (15) N₂ 用ガス流量計 (16) H₂ 用ガス流量計
- (17) N₂ 用ガス流量調節弁 (18) H₂ 用ガス流量調節弁 (19) N₂ ガス入口
- (20) H₂ ガス入口 (21) ロータリーポンプへ (22) ステンレス製真空槽

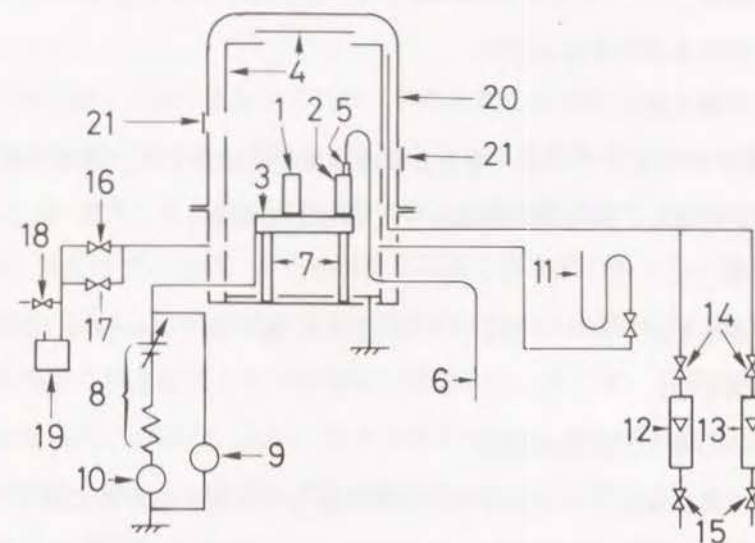


図 2.3 プラズマ窒化用装置

(b) 主としてオーステナイト系鉄合金のプラズマ窒化に用いた装置

- (1) 試料 (2) 温度測定及び制御用試料 (3) 試料台 (陰極へ接続)
- (4) 陽極 (接地) (5) 熱電対保護用石英管 (6) 熱電対 (7) 絶縁物
- (8) 直流電源 (9) 直流電圧計 (10) 直流電流計 (11) Hg マノメーター
- (12) N₂ 用ガス流量計 (13) H₂ 用ガス流量計 (14) 流量調節弁
- (15) ガス停止弁 (16) 排気用主弁 (17) 排気コンダクタンス調整弁
- (18) リーク弁 (19) ロータリーポンプ (20) ステンレス製真空槽
- (21) 観察窓

プラズマ窒化の順序を以下に示す。

(1) 焼鈍

供試材は試料の均質化を目的として、既述の条件で焼鈍した。

(2) 切り出し

焼鈍した供試材から試料を切り出し、

(3) 研磨

試料表面を #800 エメリーペーパー、0.3 μ m のアルミナまたは 2.5 μ m のダイヤモンドペーストで研磨した。

(4) 脱脂洗浄

有機溶剤（(1, 1, 1)トリクロルエタン，またはアセトンを用いた）中で 15 min の超音波洗浄を行ない，

(5) 真空槽へ挿入

図 2.3 に示したプラズマ窒化装置の陰極上に配置した。陰極は真空槽と電氣的に絶縁し，真空槽は陽極として接地してある。

(6) 排気

真空槽中をロータリーポンプで 0.133~0.667 Pa ($(1\sim5) \times 10^{-3}$ Torr) まで排気する。

(7) ガスの導入と放電の開始

所定の窒化温度までの昇温中の試料の酸化を防止するために以下の操作を行った。まず，真空槽内に水素ガスを 13.3~500 Pa (0.1~3.8 Torr) まで導入し，直流電圧を 0.2~1.5 kV まで印加してグロー放電を発生させた。本研究では，導入ガス圧力が高い場合に直流電圧は低く，また導入圧力が低い場合には直流電圧は高くした。次に，ヒーターに通電して試料の加熱をグロー放電による加熱とともに行った。ヒーターを用いて試料を加熱する方法は，放電電圧とは独立して試料温度を制御できる点に利点がある。

(8) 窒化の開始

試料温度が所定の窒化処理温度に達してから窒素ガスを導入した。この窒素ガスを導入した時点からプラズマ窒化反応が開始する。所定の時間プラズマ窒化を行なった。

(9) 窒化の停止と冷却

プラズマ窒化はグロー放電を停止すると窒化反応は進まないで，直流電力の試料への供給を停止して行なった。プラズマ窒化停止後直ちに大気を導入して，試料を水冷した。この間約 20 秒以内であった。また，一部の試料については，窒化終了後水冷しないで水素ガスを導入したままで真空槽中で室温まで冷却した。

上記のグロー放電中で，窒素及び水素は電離してそれぞれ正のイオン，原子，その他の励起種となる。更に，第 1 章においても述べたように N_iH_j ($i=1, j=1\sim$

$5; i=2, j=2$) というイオンとなる [5]。

1.1.3. Fe-18Cr-9Ni 合金のアンモニアガス窒化の方法

従来のガス窒化法によって高クロム鉄合金をガス窒化するためには，既述のように（第 1 章 参照）窒化前に試料表面の酸化物被膜を弗酸などの強い酸で除去してから NH_3 気流中で，600℃ 以上の温度に加熱する必要がある。また，本研究のプラズマ窒化で行うような低圧の水素と窒素の混合ガス気流中で，試料を 550℃ に加熱しても窒化されないことを予備実験で確認した。そこで，本研究では，新たに開発した方法 [6] を用いて 550℃ でガス窒化を行い，プラズマ窒化との比較を行った。Fe-18Cr-9Ni 合金のガス窒化の条件を以下に述べる。

試料を管状型電気炉内に挿入し，炉内をロータリーポンプで 1.33 Pa (1×10^{-2} Torr) まで排気した。次に，水素ガスを 10.6 Pa (0.8 Torr) まで導入し，この圧力を保つように水素ガスを導入しながら一方で排気を続けた。この雰囲気下で試料を 1000℃ に 1 時間保持した後，550℃ まで冷却した。温度を 550℃ に保ったまま窒素ガスを大気圧まで導入し，水素ガスの導入を停止してからアンモニアガスを導入し，同時に窒素ガスを停止した。この時点から 19 時間経過後，アンモニアガスの導入を停止し，再び窒素ガスを大気圧まで導入して，直ちに試料を水冷した。

1.2. プラズマ浸炭

1.2.1. 供試材

工業的に用いられる浸炭用材料は多様である。短時間で浸炭層を深く，且つ，より強化できるように各種の合金元素を添加して材料の化学組成を調整している。これら合金元素を添加した材料では浸炭層中に合金炭化物を析出するので，浸炭層の硬さは Fe-C マルテンサイトだけでなく，析出した合金炭化物にも影響を受け，浸炭層の評価を複雑にする。

そこで，本研究では実用材の中で単純な化学組成の JIS S15C 鋼に対応する組

表 2.3 プラズマ浸炭用供試材の化学組成 (wt%)

C	Si	Mn	P	S
0.15	0.30	0.43	0.013	0.019

成の Fe-0.15C 合金をプラズマ浸炭用の供試材とした。溶製した供試材の化学組成を表 2.3 に示す。これより 14 x 14 x 30 mm³ の試片を切り出し、陰極への取り付けとプラズマ浸炭後の急冷操作を容易にするために雌ネジを切った試料を作製した。

1.2.2. プラズマ浸炭条件

作製した試料を 0.3 μm のアルミナ粉末を用いてバフ研磨した後、(1, 1, 1)トリクロルエタン中で 15 min 超音波洗浄を行なって、これをプラズマ浸炭した。

プラズマ浸炭に用いた装置の概略を図 2.4 に示す。石英製の反応管 (5) の外周に電気炉 (7) を配置し、反応管の上下に電極 (2), (3) を設け、陰極先端 (2) のネジ部に試料 (1) を固定して反応管中へ挿入した。その後、ロータリーポンプ (8) で反応管中を 0.133 Pa (1 x 10⁻³ Torr) まで排気してから、H₂ を 66.7 Pa (0.5 Torr) まで導入した。直流電圧 (400 V) を印加して水素プラズマを発生させるとともに、電気炉による加熱も行なって、試料を各浸炭温度まで昇温した。所定の温度に到達した後、反応管中へ全圧力が 333.3 Pa (2.5 Torr) になるまで CH₄ を導入

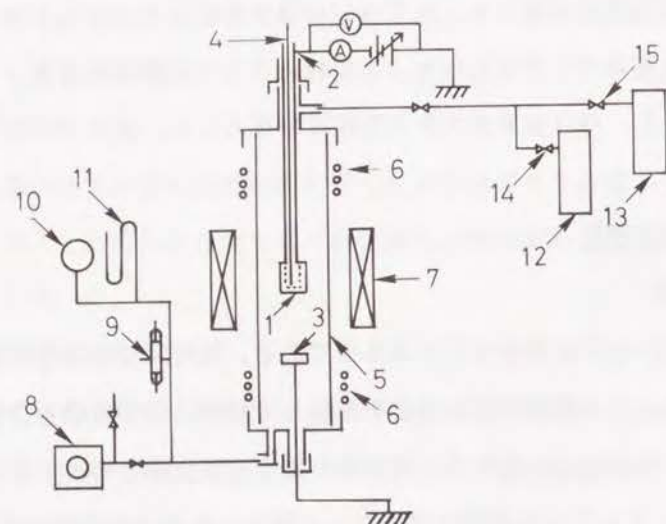


図 2.4 プラズマ浸炭用装置

- (1) 試料 (2) 陰極 (3) 陽極 (接地) (4) 熱電対 (5) 石英製反応管
(6) O リング保護用冷却管 (7) 開閉式電気炉 (8) ロータリーポンプ
(9) ガイスラー管 (10) Hg 回転マクラウド計 (11) Hg マノメーター
(12) CH₄ ガス流量計 (13) H₂ ガス流量計 (14) CH₄ 用ガス流量調節弁
(15) H₂ 用ガス流量調節弁

した。その後窒化と同様に直流電圧を印加して異常グロー放電によって CH₄-H₂ 混合ガスをプラズマ化して、プラズマ浸炭を行なった。試料温度の計測は、陰極の先端まで石英管で電気絶縁した Pt-13%RhPt 熱電対 (4) を挿入して行なった。温度調節器によってプラズマ浸炭中の試料温度を約±4℃ の精度で制御した。

浸炭は既述のように、浸炭後に急冷して得られるマルテンサイトによって試料表面の強化を行なう表面改質技術であるので、強化の程度はマルテンサイトへの炭素固溶量に依存する [5]。また、浸炭層をより短時間でより深くするためには浸炭温度を高くすることが求められる。しかし、このような高温浸炭は、オーステナイト結晶粒径を粗大化するので、従来の工業的な浸炭では二次焼入れを行なって、粒径の調整を行なっている。この工業的な浸炭で行なわれている拡散処理や二次焼入れは、炭素の拡散を伴い、浸炭挙動を不明瞭にする。現象を単純にするために、本研究では浸炭処理後の二次焼入れや拡散処理は行なわない。

本研究のプラズマ浸炭は、実用的な浸炭温度 850~1050℃ に対応させて、900, 950, 及び 1000℃ で行なう。用いる供試材は、図 2.5 に示す Fe-C / Fe-Fe₃C

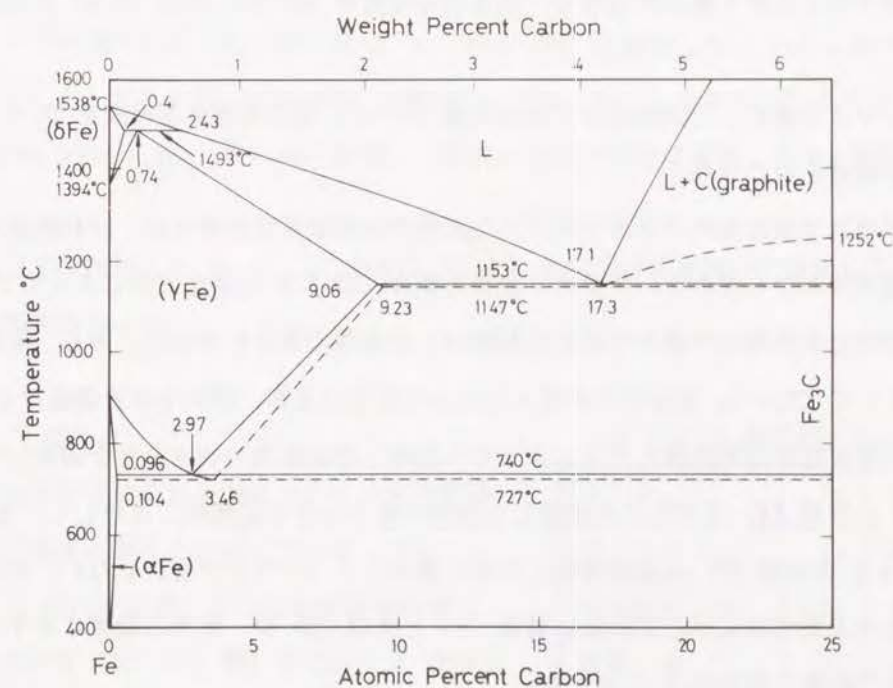


図 2.5 Fe-C / Fe-Fe₃C 系複平衡状態図 [7]

系複平衡状態図 [7] から判るように、これらの温度域でオーステナイト単相である。処理時間は 10, 20, 40, 及び 80 min とした。放電電圧を 400 V と一定とした。この時放電電流密度は 12 A/m^2 であった。 H_2 の圧力を 66.7 Pa (0.5 Torr), CH_4 の圧力を 266.6 Pa (2.0 Torr) とし、全圧力を 333.3 Pa (2.5 Torr) とし、プラズマ浸炭を行った。浸炭後、全ての試料を直ちに氷水中へ急冷した。

2. 試料の評価方法

プラズマ窒化した試料及びプラズマ浸炭した試料について、以下に述べる方法によってそれぞれの表面改質層を調べた。

2.1. 硬さ測定

窒化または浸炭した試料表面及び試料切断面における硬さをマイクロビッカース硬さ計で測定した。測定の条件は、測定荷重負荷時間を 30 s 一定とした。測定荷重は、プラズマ窒化した試料では通常 100 gf を用いた。窒化層が極めて薄い場合、測定荷重を 100 gf とするとビッカースの圧子が窒化層を貫通したり、母相の影響を受けることが予測されるので、適宜測定荷重を 50, 25, 及び 10 gf と小さくした。

プラズマ浸炭した試料は全て測定荷重 200 gf, 測定荷重負荷時間を 30 s にして硬さ測定を行なった。

プラズマ窒化及びプラズマ浸炭した試料の表面改質層の厚さは、試料断面における硬さ分布から求めた。プラズマ浸炭の場合、図 2.6 に示す方法によってプラズマ浸炭材と未処理材の硬さ分布を比較検討し浸炭層の厚さを求めた。即ち、浸炭処理材として $\text{CH}_4\text{--H}_2$ 混合ガスを導入しないで真空のまま、試料を各浸炭温度にそれぞれの浸炭時間加熱保持した後に氷水中へ急冷しその断面の硬さ分布を測定した。図 2.6 の実線 (A) はプラズマ浸炭した試料の硬さ分布を定性的に表わしている。また、図 2.6 の破線 (B) は加熱保持した後に急冷した (プラズマ浸炭しない) 試料の硬さ分布を定性的に示している。破線 (A) と実線 (B) が一致する位置に対する表面からの距離を浸炭厚さ E とした。

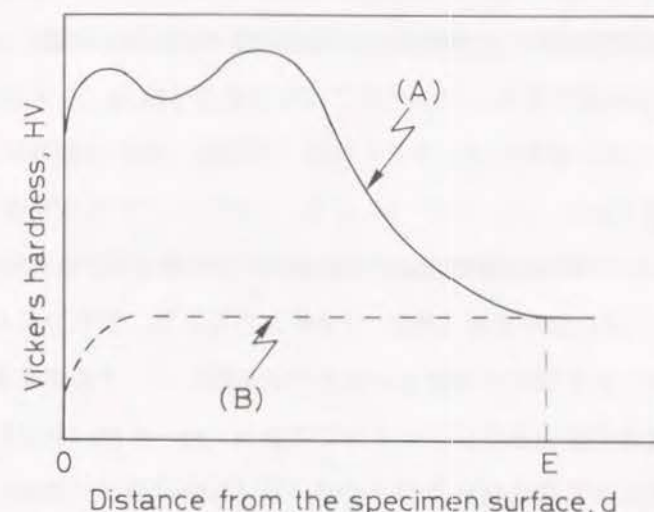


図 2.6 硬さ分布からプラズマ浸炭層の厚さ E を求める方法の説明
(A); プラズマ浸炭した試料の硬さ分布,
(B); プラズマ浸炭と同じ温度、及び時間、真空中で加熱し急冷した試料の硬さ分布

2.2. 組織観察

試料断面において表面改質層の組織を光学顕微鏡観察した。

プラズマ窒化した Fe-19Cr 及び Fe-18Cr-9Ni 合金はともに FeCl_3 溶液 (5g $\text{FeCl}_3 + 2\text{ml HCl} + 98\text{ml C}_2\text{H}_5\text{OH}$) を用いて、また Fe-Ti 合金は 5% ナイタール溶液 (5ml $\text{HNO}_3 + 95\text{ml C}_2\text{H}_5\text{OH}$) を用いて数秒から数分室温で腐食してから組織観察した。

プラズマ浸炭した Fe-0.15C 合金は 5% ナイタール溶液を用いて腐食してから組織観察を行なった。

2.3. X 線回折

表面改質後の試料表面において表面改質層の相の構成を調べるためにフィリップスノレルコ X 線回折装置、または島津製作所製 X 線回折装置 (XD-610 型) を用いて X 線回折を行なった。また、プラズマ窒化したいくつ

表 2.4 X 線回折の条件

ターゲット	Co	Cu
フィルター	Fe	Ni
加速電圧, kV	35	30
電流, mA	10	10
時定数, s	4	1

つかの試料は試料内部においても X 線回折を行なった。試料内部の測定に対しては、試料最表面から所定の厚さまで表面に平行に研磨して試料を準備した。X 線回折条件を表 2.4 に示す。

2.4. EPMA 分析

試料断面において表面改質層の濃度分布を調べるために EPMA (Electron Probe Microanalyser, 日立製作所製 X650) で分析を行なった。主な分析の条件を表 2.5 に示す。プラズマ浸炭層の炭素濃度分布の分析に際して、予め炭素濃度の検量線を作成した。検量線作成方法は以下のとおりである。Fe-0.69at%C, Fe-4.16at%C, Fe-4.47at%C, Fe-4.86at%C, 及び Fe-5.71at%C 合金をオーステナイト化後、液体窒素に焼入れた試料を窒素に焼入れた試料を用いて、炭素濃度と炭素の特性 X 線 (C-K α) 強度との関係を示す検

量線を求めた。この検量線作成のための分析条件は次のとおりである。加速電圧, 30 kV; 試料電流, 0.004 μ A; 取り出し角, 0.66 rad (38 deg)。プラズマ浸炭後の試料についてもこの分析条件により分析し、検出される特定 X 線強度と検量線からプラズマ浸炭した試料の炭素量を決定した。

表 2.5 EPMA 分析の条件

加速電圧, kV	10 ~ 15
試料電流, μ A	0.1 ~ 0.4
分光結晶	STE for N-K
	LiF for Fe-K α
	LiF for Cr-K α
	LiF for Ni-K α
取出し角度, rad	0.66

2.5. 化学分析

Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化層表面の窒素濃度を化学分析するために、直径 6 mm, 長さ 60 mm の円柱状の試料を作製し、これをプラズマ窒化した。後述するように、本合金系はプラズマ窒化中には外部窒化層を形成しないので、化学分析用試料は試料表面の酸化等を防ぐために、プラズマ窒化後は窒素ガスを停止し水素ガスのみを導入したまま室温までガス冷却した。

プラズマ窒化後、円筒試料から旋盤を用いて試料表面層の約 0.5 μ m を c-BN パイトで切削した。切削粉末を旋盤の刃物台に取り付けた永久磁石で回収した。

回収した切削粉末を、酢酸と塩酸を用いて溶かした。溶液を濾過して溶液と残渣とに分けた。この残渣を硫酸、硫酸銅、硫酸カリウム及び弗酸を用いて溶解した。そして、最初の溶液からプラズマ窒化による Fe-18Cr-9Ni 合金試料表面の固溶窒素濃度を、また残渣から得た溶液から析出物中の窒素濃度をそれぞれ滴定により分析した。

2.6. 発光分光分析

プラズマ窒化中のプラズマと試料 Fe-18Cr-9Ni 合金との反応を調べるために、発光分光分析をモノクロメーター (Jobin Yvon 製 H-20UV) を用いて行なった。試料表面に垂直な面で試料表面の陰極グローを受光して、石英製のグラスファイバーで分光器に導入し、回折格子によって分光した後、これを光電子増倍管 (浜松ホトエレクトロニクス社 R-106UH) で検出した。N₂ と H₂ の混合ガスによる直流プラズマの波長 λ を求めた。

参考文献

1. H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Nafziger: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8(1987), 355.
2. 土屋正行, 泉山昌夫, 今井勇之進: 日本金属学会誌, 29(1965), 427.
3. 桑原秀行: 未発表
4. W.C. Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, (1983), McGraw-Hill, New York.
5. G. Krauss: in Hardenability Concepts with Applications to Steel, AIME, (1978), 235, Warrendale, Pennsylvania.
6. 桑原秀行, 松岡裕明, 高田 潤, 富井洋一, 菊池潮美: 日本国公開特許公報 (A) 平 2-118059.
7. H. Okamoto: Binary Alloy Phase Diagrams I, (1990), 842.
Edited by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramania, and L. Kacprzak, 2nd Edition, ASM International.

第3章 フェライト系鉄合金[Fe-X; (X=Ti, Cr)]のプラズマ窒化

1. はじめに

本章では、フェライト系単純二元（固溶元素の濃度を制御して溶製した）合金のプラズマ窒化の速度論を窒化温度と合金元素濃度、及び窒化物に注目し、また窒化層の強化機構を析出窒化物とその体積比に注目して検討する。

まず、窒化試料の組織観察と硬さ測定による窒化層厚さの測定、X線回折法による窒化層の構成相及び析出物の同定、EPMAによる各種元素の濃度プロファイルの測定などを行ない、窒化層、特に内部窒化層の成長速度を、内部酸化における速度式を用いて速度論的に検討する。更に、窒化層中の窒素の拡散係数を評価した上で、この拡散係数に及ぼす析出物の体積比の影響を考慮して α -Fe中の窒素の拡散係数を決定し、従来他の方法で求められている拡散係数と比較検討する。

次に、窒化層における硬さ測定の結果に基づき、窒化層の強度上昇を析出物の体積比によって整理する。窒化物の析出による強化機構を母相と析出窒化物との方位関係を考慮して、従来の析出強化の理論を用いて議論する。

2. 実験結果

2.1. 窒化層の組織

2.1.1. 窒化層の光学顕微鏡組織

図 3.1 (a), (b), (c) は Fe, Fe-2.07Ti, 及び Fe-19Cr 合金の窒化層の代表的組織を示す。各合金の窒化温度と時間は以下のとおりである。

Fe : 550°C, 25 h,

Fe-2.07Ti : 560°C, 3 h,

Fe-19Cr : 520°C, 4 h

いずれの試料もプラズマ窒化後に水中へ冷却した。Fe の窒化層先端は Fe-2.07Ti や Fe-19Cr の窒化層先端と異なり不明瞭である (図 3.1 (a))。これは、Fe の窒化層は純鉄中に窒素が固溶した相で、窒化物の析出物がないため、窒化層と未窒化

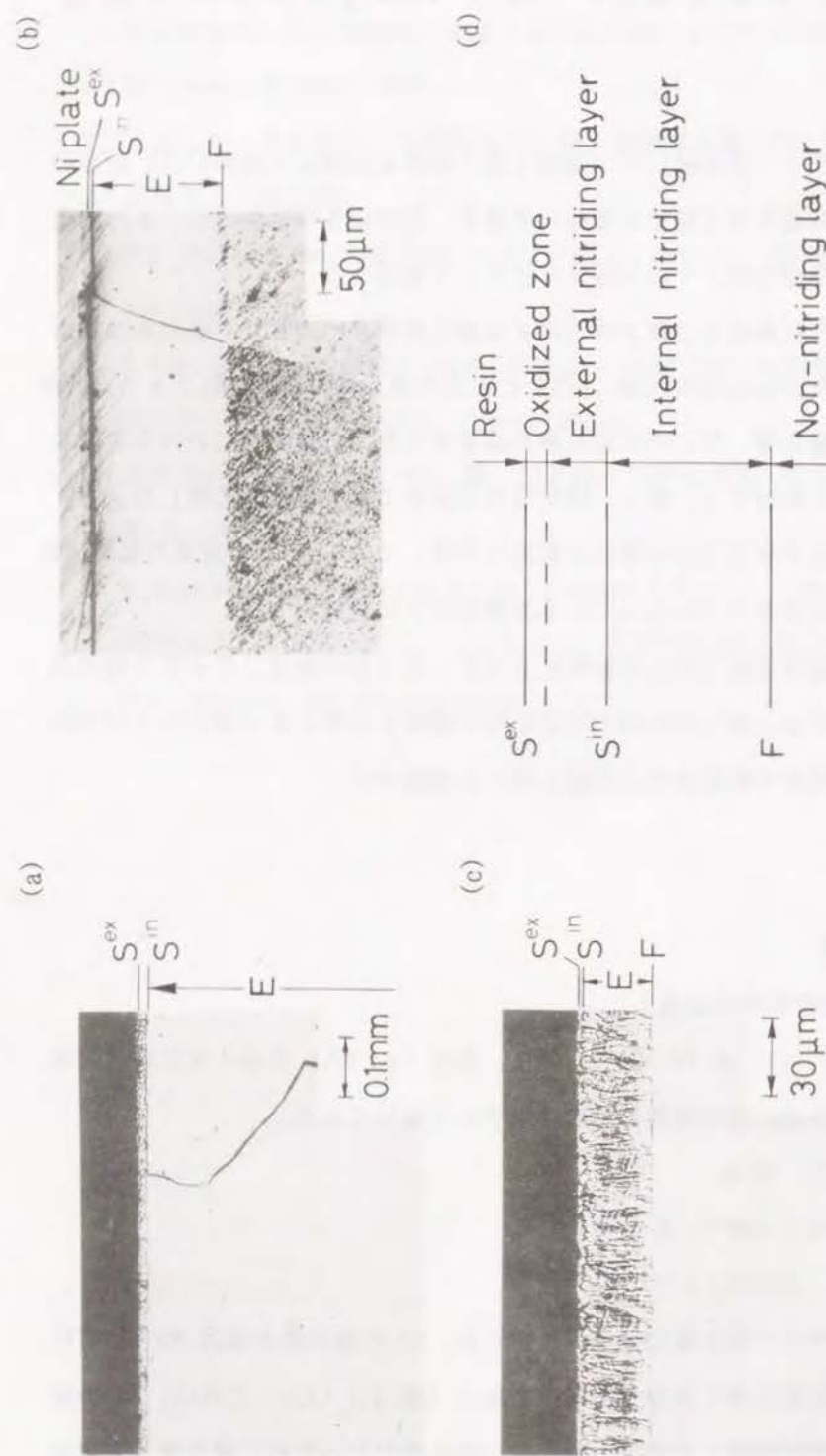


図 3.1 純鉄及び鉄二元系合金の試料断面における窒化層組織

S^{ex} : 試料表面, S^{in} : 外部窒化層と内部窒化層の界面, E : 内部窒化層の厚さ

(a) 550°C で 25 h プラズマ窒化後水冷した純 Fe,

(c) 520°C で 4 h プラズマ窒化後水冷した Fe-19Cr 合金, (d) (a)~(c) に示した窒化層組織の模式図

層の腐食のされ方に大きな差がなく、光学顕微鏡組織に著しい違いを生じないためである。枝村 [1] は S15C (JIS G4051) 鋼をイオン軟窒化後水冷し、300°C で 1 h 時効して、 α'' -Fe₁₆N₂ の析出が認められる表面からの距離を窒化層の厚さ E としている。本研究においても枝村 [1] の方法に従って E を決定した。その結果、上記の Fe の窒化層の厚さは、1.6 mm であった。

窒化した Fe-2.07Ti 合金には 4 種類の層が観察される (図 3.1 (b))。即ち、表面から酸化層、外部窒化層、内部窒化層、及び未窒化層である [脚注 3・1]。これらの層の構成を模式的に図 3.1 (d) に示す。最表面の酸化層は窒化処理後冷却中に形成された鉄の酸化物層で、その厚さは極めて薄く 1μm 以下である。外部窒化層は約 3μm の厚さである。また、この外部窒化層の内側から試料内部へ向かって内部窒化層 (厚さ 86μm) と未窒化層が形成されている。このような組織は Cu-Al 合金を酸化して得られる組織、即ち、試料表面に酸化銅の外部酸化層と、銅マトリックス中にアルミニウム酸化物が分散析出した内部酸化層からなる組織 [2] と類似している。それぞれの層の区分について 図 3.1 (b) に示す。図において S^{ex} は試料表面, S^{in} は外部窒化層と内部窒化層との界面, そして F は窒化層先端を示している。 F より内部は未窒化層である。内部窒化層の厚さを E として示した。

520°C で 4 h プラズマ窒化した Fe-19Cr 合金においても同様の組織が図 3.1 (c) に示すように観察される。この合金では外部窒化層と内部窒化層の厚さは、そ

【脚注 3・1】 外部窒化層, 内部窒化層

アンモニアガス窒化の発明以来、最外層に形成される鉄窒化物層を“白層”, 内部の窒素を固溶する層を“拡散層”と呼んでいたが、1960 年代以降それぞれを“化合物層”, “拡散層”と呼んでいる。しかし、窒化層の成長速度の研究の進展や、高合金鋼の窒化が可能になるに従い、“拡散層”内に合金元素の窒化物が析出する場合には、内部酸化と類似の取扱いをすることが多い。内部酸化の研究では、最外層の酸化物層を“外部酸化層”, 合金元素の酸化物の析出した層を“内部酸化層”と呼んでいる。そこで、本研究もこれに倣い、上記の“化合物層”と“拡散層”をそれぞれ“外部窒化層”, “内部窒化層”と呼ぶことにした。

れぞれ $1.6\mu\text{m}$, $26.7\mu\text{m}$ である。Fe-2.07Ti (図 3.1 (b)) 合金及び Fe-19Cr (図 3.1 (c)) 合金の組織において、窒化層先端はいずれも試料表面に平行であり、内部窒化層の厚さは結晶粒によらずほぼ等しい。このことは、窒化は窒素の粒内拡散によって進行し、窒化の進行に及ぼす粒界拡散の影響は少ないことを示している。窒化温度が高いほど、また窒化時間が長いほど窒化層先端は内部へ浸透する。

2.1.2. 窒化層の X 線回折

プラズマ窒化によって形成される外部窒化層、及び内部窒化層中に形成される窒化物を同定するために、プラズマ窒化した後直ちに水中へ急冷した試料表面を X 線回折により調べた。

図 3.2 (a) は 560°C で 3 h プラズマ窒化した Fe-2.58Ti 合金 (外部窒化層の厚さ: 約 $3\mu\text{m}$) の X 線回折結果である。 α 相とともに γ' -Fe₄N を検出した。この結果より、この合金での外部窒化層は γ' -Fe₄N であることが判る。同様の鉄窒化物の試料表面での形成が、ガス窒化した鉄合金 [3, 4, 5] やプラズマ窒化した鉄合金 [1, 6] においても報告されている。また、図中の α 相の回折ピークは内部窒化層中の α 相によるものと考えられる。

図 3.2 (a) では、Fe-2.58Ti 合金の Ti 含有量が少ないうえに析出する TiN の量 (体積比) が少なく、TiN を検出することができなかったものと推定される。そこで、上記組成の合金の円柱状試料を窒化後旋盤で表面を切削し、切削粉を氷酢酸と塩酸で溶解して残渣を X 線回折した。その結果を図 3.2 (b) に示す。図から判るように、残渣から TiN を同定することができた。即ち、Fe-Ti 合金の内部窒化層中に TiN が析出していることが明かとなった。

図 3.2 (c) に 530°C で 16 h プラズマ窒化して水中へ急冷した Fe-19Cr 合金の表面から約 $20\mu\text{m}$ の層を機械的に研磨して、内部窒化層の X 線回折を行なった結果を示す。この試料の外部窒化層の厚さは約 $5\mu\text{m}$ であるので、研磨によって外部窒化層は完全に除去されている。図中各ピークは内部窒化層が CrN 及び α 相とから構成されていることを示している。Phillips と Seybolt [7] は、 550°C でプラズマ窒化した Fe-0.1wt% Cr 合金において同様の 2 種類の相の存在を報告してい

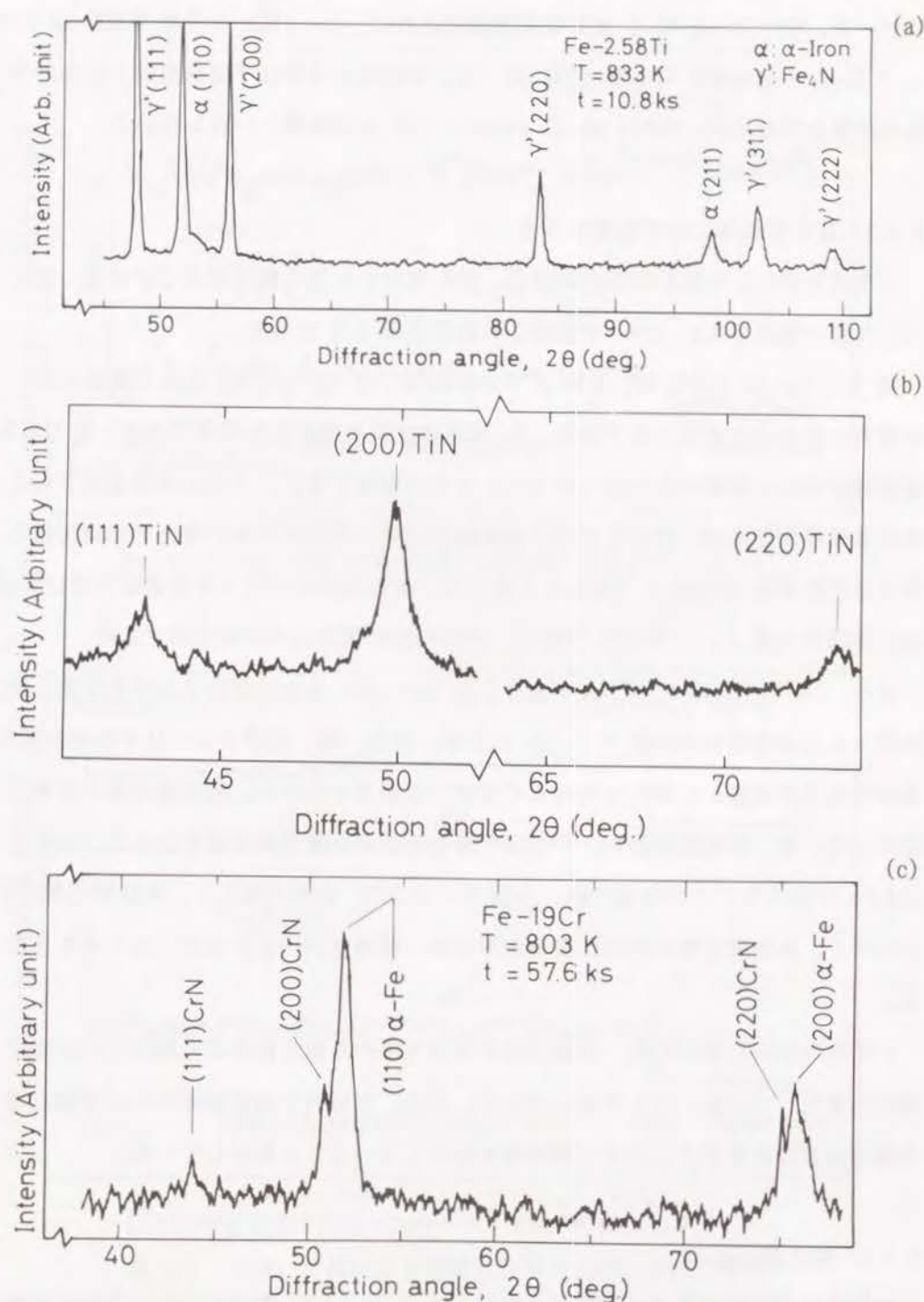


図 3.2 プラズマ窒化した鉄合金の X 線回折図
 (a) 560°C (833 K) で 3 h (10.8 ks) プラズマ窒化後水冷した Fe-2.58Ti 合金
 (b) (a) の試料からの抽出残渣
 (c) 530°C (803 K) で 16 h (57.6 ks) プラズマ窒化した Fe-19Cr 合金

る。一方、Fe-Cr-N 系 3 元平衡状態図によれば、Fe-18Cr 合金は 700℃ 以下で $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ の混合相からなる [8]。従って、本研究の結果は平衡状態図から予測される結果と異なるが、Phillips と Seybolt [7] らの結果と一致している。

2.1.3. 窒化層断面における濃度分布

プラズマ窒化した試料断面における、試料表面から窒化層先端までの窒素、及び合金元素の濃度分布を EPMA で分析した結果を図 3.3 に示す。

図 3.3 (a) は 530℃ で 16 h プラズマ窒化した Fe-2.07Ti 合金の断面における窒素とチタンの濃度分布である。Ti 濃度は試料表面から内部までほぼ一定である。窒素濃度は試料表面から内部へ約 8 μm までの領域で高く、その後急激に低下して、窒化層先端までほぼ一定値を保つ。組織観察結果から、外部窒化層と内部窒化層の厚さはそれぞれ 10 μm と 240 μm であった。試料表面近傍での窒素濃度の高い領域は、外部窒化層 ($\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$) であり、その内部の領域は内部窒化層である。

また、530℃ で 16 h プラズマ窒化した Fe-19Cr 合金の断面における窒素、鉄、及びクロムの濃度分布を図 3.3 (b) に示す。窒素、鉄、及びクロムはそれぞれ窒化層中では試料表面から窒化層先端までほぼ一定濃度を示すが、窒化層先端で急激に変化している。組織観察から、外部窒化層と内部窒化層の厚さはそれぞれ 2 μm と 104 μm であった。この合金では、上記 Fe-2.07Ti 合金と異なり、外部窒化層の厚さが薄く、外部窒化層の存在による窒素の高い領域は検出されなかったと考えられる。

いずれの試料においても、溶質元素が未窒化層から窒化層先端を越えて内部窒化層中へ濃化していないことを示している。即ち、本研究の温度範囲において窒化層先端で窒素は溶質原子と反応し窒化物を析出していることを示している。

2.1.4. 窒化層の成長

窒化層先端が明瞭である Fe-2.07Ti 合金や Fe-19Cr 合金について内部窒化層の厚さ E 、と窒化時間 t 、との関係について以下に述べる。

図 3.4 は窒化温度 530℃ における Fe-(1.04~2.58)Ti 合金の内部窒化層の厚

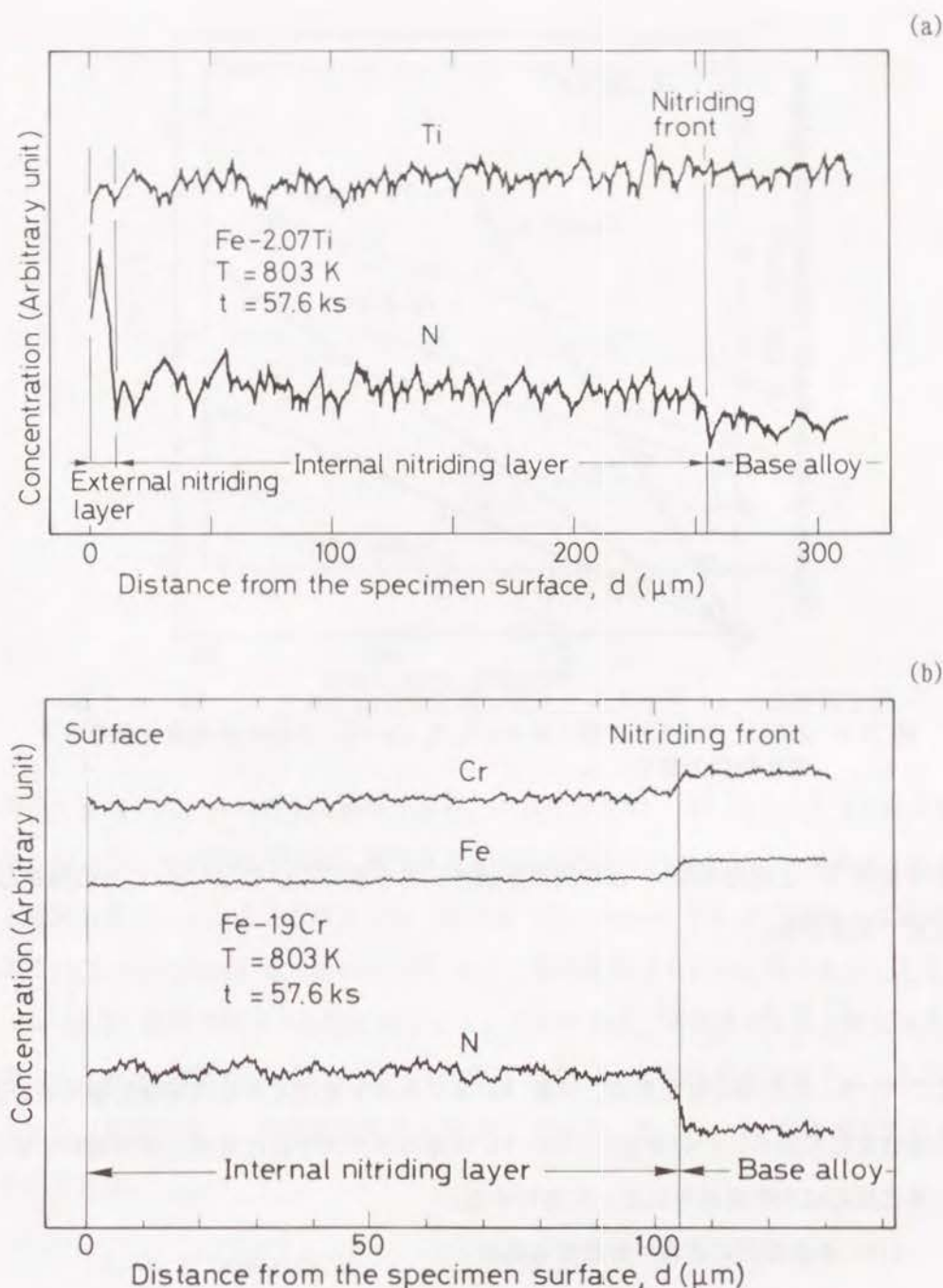


図 3.3 EPMA 分析による窒素及び合金元素の濃度分布図
(a) 530℃ (803 K) で 16 h (57.6 ks) プラズマ窒化した Fe-2.07Ti 合金 ($E=240 \mu\text{m}$)
(b) 530℃ (803 K) で 16 h (57.6 ks) プラズマ窒化した Fe-19Cr 合金 ($E=104 \mu\text{m}$)

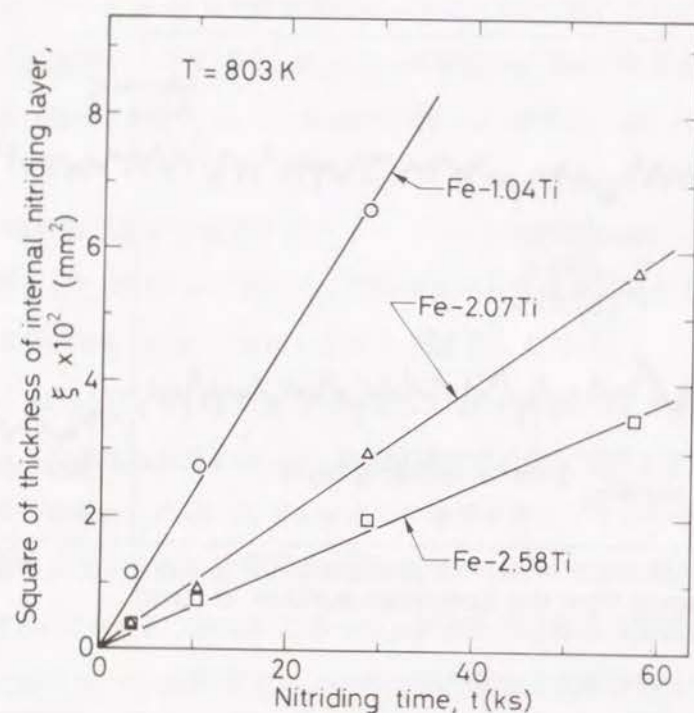


図 3.4 530℃ でプラズマ窒化後水冷した Fe-Ti 合金の内部窒化層厚さと窒化時間の関係

の自乗 E^2 と窒化時間 t との関係を示す。各合金について E^2 と t との関係は次式で示される。

$$E^2 = K_P t \quad (3.1)$$

ここで、 K_P は比例定数である。定数 K_P はプラズマ窒化による内部窒化層先端の成長速度定数である。このように、Fe-Ti 合金のプラズマ窒化過程は放物線則に従う。

窒化反応は次の素過程によって進行する。

- (1) 合金表面に窒素が吸着する過程、
- (2) 吸着した窒素が合金中へ固溶する過程、
- (3) (2) の窒素が内部窒化層を通過して窒化層先端へ拡散する過程、
- (4) 窒化層先端で窒素と溶質原子が反応して窒化物を形成する過程。

上記の素過程の中で (1) は気相中の過程であり、素過程 (2) 及び (4) はともに時

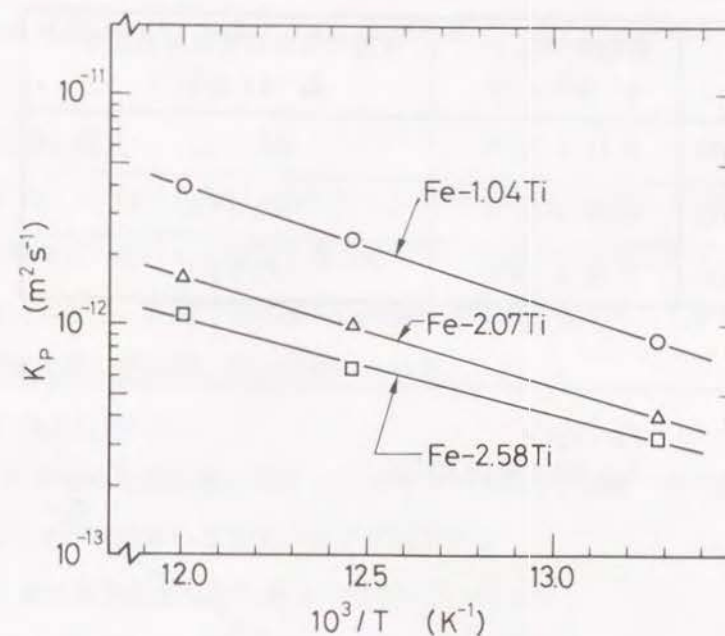


図 3.5 Fe-Ti 合金の窒化層先端の浸透の速度定数 K_P の温度依存性

間の一次式で表わされる反応過程である。これに対して、(3) は二次式で表わされる。従って、本研究の内部窒化層の成長は合金中の窒素の拡散によって律速されると判断できる。このような考え方は、Rhines [2], Wagner [9] の内部酸化の研究や、あるいは Kindlimann と Ansell [10] のガス窒化に関する研究に従うものである。

K_P は Ti 濃度の増加とともに減少する。この結果は、高濃度合金ほど窒化速度が遅いことを示している。また、同一 Ti 濃度では、 K_P は窒化温度の低下とともに減少する。速度定数 K_P の温度依存性を図 3.5 に示す。図より、 K_P は次式で表すことができる。

$$K_P = K^* \exp[-Q_K/RT] \quad (3.2)$$

ここで、 K^* は定数であり、 Q_K は窒化層先端の進行のための活性化エネルギーである。得られた K^* 及び Q_K を表 3.1 に示す。 Q_K は Ti 濃度の増加に伴い、減少する。

表 3.1 窒化層先端の浸透の為の前指数項因子 K^* 及び活性化エネルギー Q_K

試料	前指数項因子 K^* ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	浸透の為の活性化エネルギー Q_K ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Fe-1.04Ti	7.41×10^{-6}	100 ± 1
Fe-2.07Ti	6.67×10^{-7}	89.7 ± 1
Fe-2.58Ti	7.98×10^{-8}	77.9 ± 1

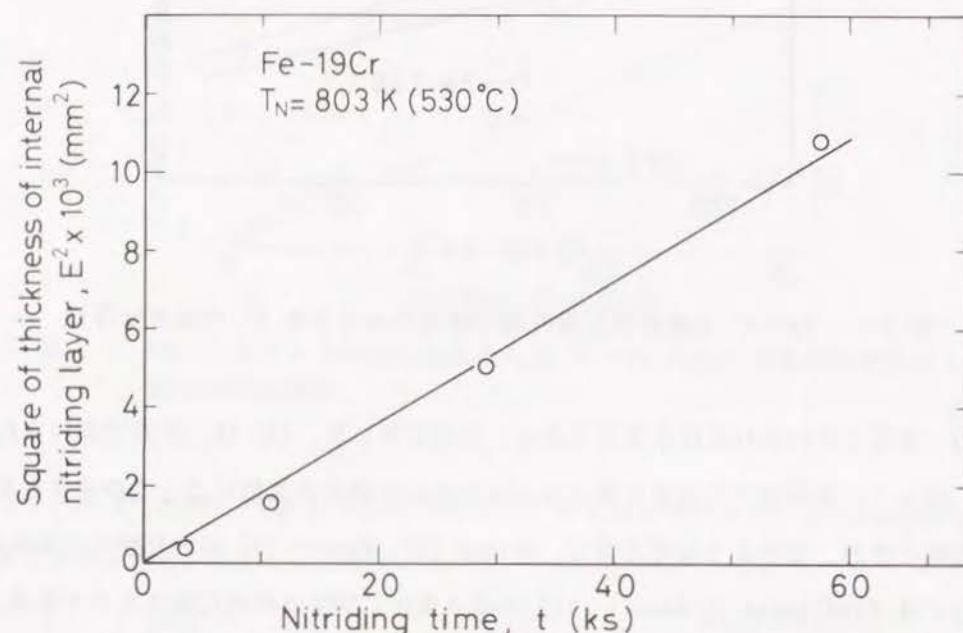


図 3.6 530°C (803 K) における Fe-19Cr 合金の内部窒化層厚さと窒化時間の関係

図 3.6 は窒化温度 530°C における Fe-19Cr 合金の E^2 と t との関係を示す。Fe-19Cr 合金でも Fe-Ti 合金と同様に、 E^2 と t との関係は直線で表されているので、式 (3.1) が成立する。530°C における Fe-19Cr 合金の窒化による E^2 は次式で与えられる。

$$E^2 = 1.81 \times 10^{-13} \cdot t \text{ (m}^2\text{)} \quad (3.3)$$

この Fe-19Cr 合金の K_P は、Fe-(1.04~2.58)Ti 合金に対する K_P の値 (7.41

$\times 10^{-6} \sim 7.98 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) に比較すると極めて小さい。即ち、Fe-19Cr 合金の方が、上記組成の Fe-Ti 合金よりも、窒化速度は小さいことが判る。

2.2. 窒化層の硬さ

図 3.7 (a) は Fe-1.04Ti 及び Fe-2.58Ti 合金を 480°C で 16 h プラズマ窒化した試料断面における内部窒化層のビッカース硬さの分布を示す。外部窒化層の厚さが薄いことと、表面では水冷のため酸化被膜が存在することから、いずれの試料も外部窒化層の硬さは、測定できなかった。

Fe-Ti 合金において、

- ① 試料表面から窒化層先端までの窒化層中で硬さはほぼ一定である、
- ② 窒化層先端において急激に硬さが低下する、
- ③ Ti 量の増加にともない硬さの値が大きくなる、
- ④ 未窒化域の硬さとの差（窒化による硬さ上昇）が大きい

ことが判る。また、硬さが一定値を示している窒化層の試料表面から窒化層先端までの距離は、組織観察から求めた窒化層厚さ E とほぼ一致している。

Fe-19Cr 合金のプラズマ窒化した試料断面における硬さ分布の典型例を図 3.7 (b) に示す。Fe-19Cr 合金の窒化層の硬さは約 $\text{HV}=1200$ を示し、試料表面から窒化層先端までの窒化層中はほぼ一定の硬さを保っている。この値 ($\text{HV}=1200$) は低 Cr 濃度鉄合金を窒化した硬さ (Fe-1Cr で $\text{HV}=260 \sim 300$ [7], Fe-2Cr で $\text{HV}=700$ [6]) よりも著しく大きく、後述する Fe-18Cr-9Ni 合金の場合 [11] に匹敵する。試料表面からの距離 $d=70 \mu\text{m}$ で硬さは急激に母相の硬さ $\text{HV}=176$ まで低下している。この硬さの急激に低下する試料表面からの距離は、組織観察より求めた窒化層先端と一致している。

図 3.7 に示した試料断面における硬さ分布測定結果から、窒化による硬さの増加量 ΔHV について検討する。ここで、 ΔHV は未窒化層の硬さと窒化層中の硬さとの差とした。また、TiN の体積比 f は、それぞれの合金において合金元素 Ti が全て窒素と反応して TiN になると仮定して計算から求めた。

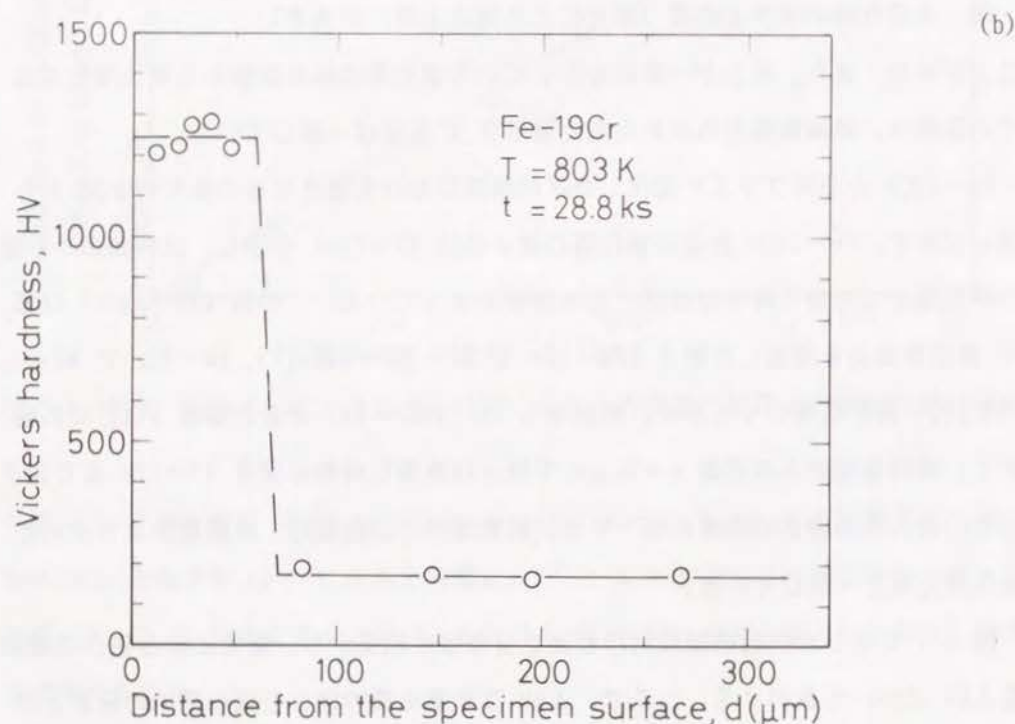
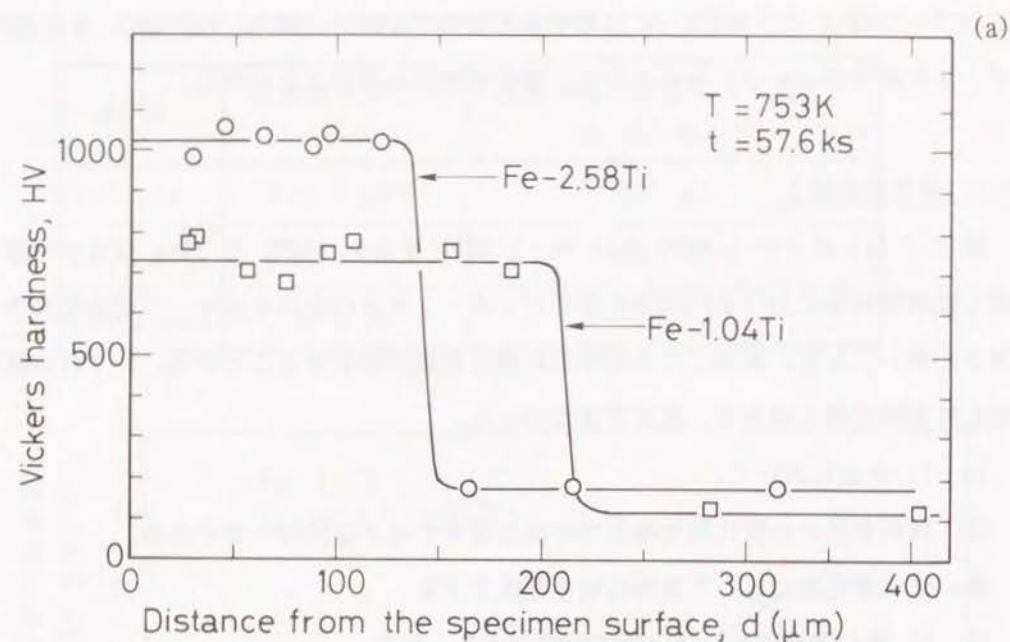


図 3.7 プラズマ窒化後水冷した鉄二元系合金の断面における硬さ分布
(a) 480°C (753 K) で 16 h (57.6 ks) プラズマ窒化した Fe-1.04Ti と Fe-2.58Ti 合金
(b) 530°C (803 K) で 8 h (28.8 ks) プラズマ窒化した Fe-19Cr 合金

図 3.8 に ΔHV と $f^{1/2}$ の関係を示す。 ΔHV は体積比 f の平方根に比例していることが判る。従って、 ΔHV と f との関係は、

$$\Delta HV = c f^{1/2} \quad (3.4)$$

と表わすことができる。ここで、 c は定数であり、最小自乗近似より 4.38×10^3 kg/mm² と計算された。また、図 3.8 には Fe-Ti 合金と同様にして CrN の体積比を求め、Fe-19Cr 合金のプラズマ窒化による硬さ上昇 ΔHV も示す。Fe-19Cr 合金の硬さ上昇 ΔHV は Fe-Ti 合金の場合に表される直線 (式 (3.4)) から大きく外れている。これは Fe-19Cr 合金と Fe-Ti 系合金のプラズマ窒化による強化機構に

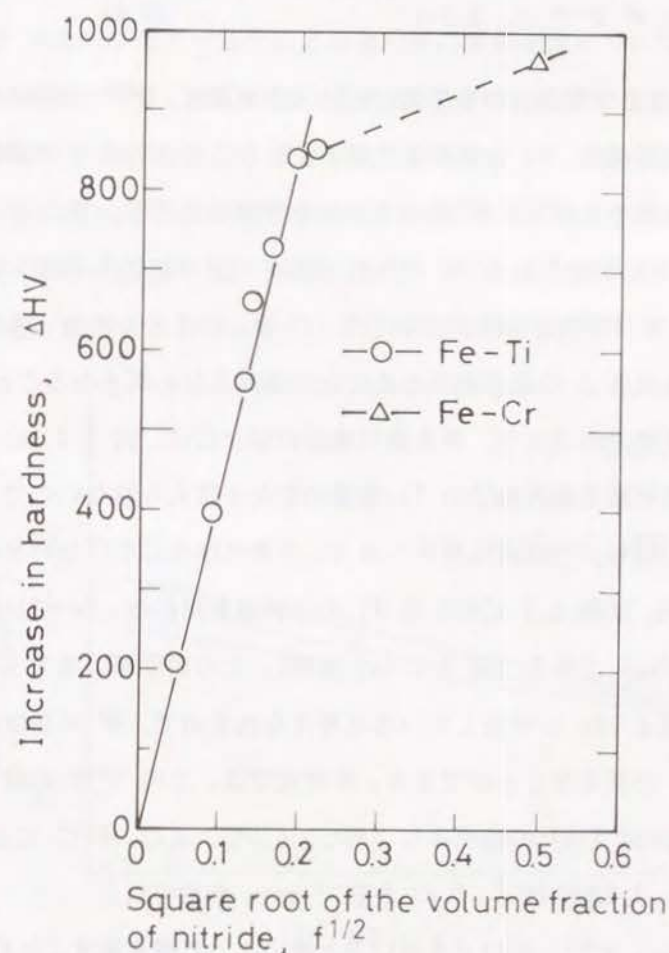


図 3.8 窒化物の体積比の平方根と硬さ上昇との関係

違いがあることを示唆している。

3. 考察

3.1. 窒化層の成長速度

Fe-Ti 系合金の窒化は、母相 α 相中に Ti 窒化物を析出させながら進行する。この現象は、内部酸化と類似していることから、窒化速度を議論するために内部酸化における速度式を用いることにする [2, 9, 12]。即ち、M-B 合金 (B: 溶質元素) の内部窒化において窒化物 BN_ν が形成される場合、窒化層の厚さ E と時間 t の関係は、次式で表わされる。

$$E^2 = [2 N^S D^{app} / \nu N_B] \cdot t \quad (3.5)$$

ここで、 N^S は内部窒化層の試料表面側における窒素濃度、 D^{app} は内部窒化層中の窒素の見掛けの拡散係数、 N_B は内部窒化層中における合金元素 B の濃度、そして ν は窒化物の窒素原子と溶質元素 B のモル比を表わしている。

Fe-Ti 系合金中に形成される Ti 窒化物は既述 (図 3.2 (b) 参照) のように TiN であり、 $\nu=1.0$ である。Takada ら [13, 14] は、いくつかの鉄合金の内部酸化層中の N_B が合金元素 B の逆拡散のために元の濃度よりも高くなることを示している。しかし、本研究での Fe-Ti 系合金の窒化の場合には、図 3.3 (a) に示したように未窒化層の窒化層先端近傍での Ti 濃度の変化は認められないので、Ti の逆拡散は無視できる。即ち、内部窒化層中への Ti の濃化は生じていないといえる。従って、本合金の N_B は表 2.1 に示した Ti の分析値を用いる。Fe-Ti 系合金の外部窒化層は $\gamma'-Fe_4N$ である (図 3.2 (a) 参照)。この表面層は境界 S^{in} で内部窒化層中の母相金属 $\alpha-Fe$ と平衡していると考えられるので、 N^S の値は α 相中の窒素の溶解度 N^{sol} と見なすことができる。本研究では、この N^{sol} の値として、Rawlings と Tambini [15] の結果より 480℃, 530℃, 及び 560℃ においてそれぞれ 2.19×10^{-3} , 2.99×10^{-3} , 3.68×10^{-3} mole を用いた。

式 (3.5) は N_{Ti} , N^{sol} , 及び ν を用いると次のように書き直すことができる。

$$E^2 = [2 N^{sol} D^{app} / N_{Ti}] t \quad (3.6)$$

従って、式 (3.1) と式 (3.6) とから得られる次式を用いて D^{app} を計算することができる。

$$D^{app} = [N_{Ti} / 2 N^{sol}] K_P \quad (3.7)$$

本合金で求めた D^{app} の温度依存性を図 3.9 に示す。各合金について、 D^{app} は次式で表わすことができる。

$$D^{app} = A \exp[-Q^{app} / RT] \quad (3.8)$$

ここで A は頻度因子であり、 Q^{app} は窒化層中の窒素の拡散のための活性化エネルギーである。求めた A 及び Q^{app} の値を表 3.2 に示す。

Fe-19Cr 合金のプラズマ窒化による窒化層の成長速度についても、上記の Fe-Ti 系合金の議論と同様に内部酸化の速度式 (3.5) を適用することができる。即ち、内部窒化層内での析出物が CrN であることから $\nu=1.0$ である。また、窒化層先端において未窒化層の母相合金側から内部窒化層側への Cr の逆拡散は図 3.3 (b) に示したようにほとんど認められないので、式 (3.5) における N_B は元のクロム濃度 (表 2.1 参照) で与えられる。更に、表面の窒素固溶濃度 N^S は 530℃ において

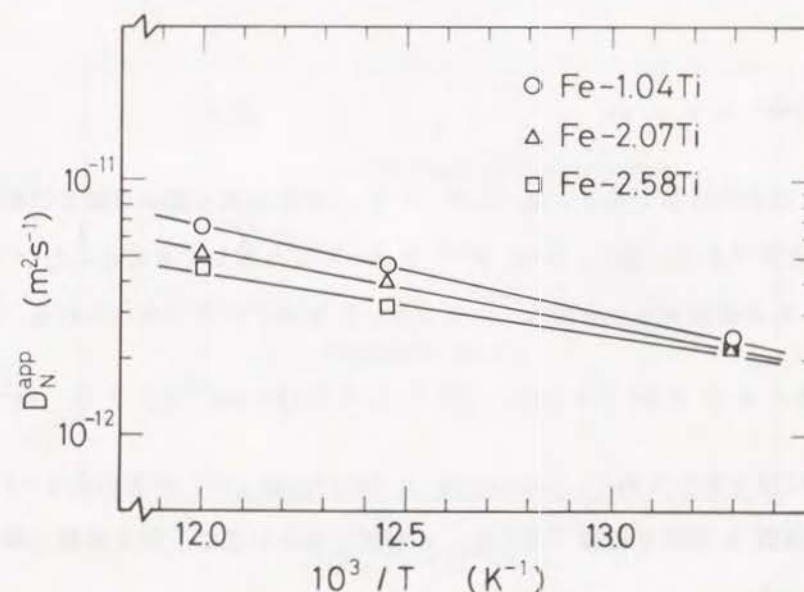


図 3.9 Fe-Ti 系合金の内部窒化層中の窒素の拡散係数の温度依存性

表 3.2 内部窒化層中の窒素の拡散に関する頻度因子 A, 及び活性化エネルギー, Q^{app}

試料	頻度因子 A ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	活性化エネルギー Q^{app} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Fe-1.04Ti	9.82×10^{-8}	66.5 ± 1
Fe-2.07Ti	1.77×10^{-8}	56.2 ± 1
Fe-2.58Ti	2.61×10^{-9}	44.3 ± 1

2.99×10^{-3} mole [15] に等しい。従って, 式 (3.3) と (3.5) とから, 530°C において

$$D_N^{app} = 6.01 \times 10^{-12} \text{ (m}^2/\text{s)}$$

を得る。

窒化物 TiN の体積比 f が D^{app} に及ぼす影響を図 3.10 に示す。本研究では各合金の元の Ti の全量が窒素と反応して TiN を形成することを仮定して, f を求めた。この結果から D^{app} は f が増すにしたがって直線的に減少することが判る。即ち,

$$D^{app} = D - bf \quad (3.9)$$

ここで b は正の定数である。式 (3.9) で D は母相金属 α 相中の窒素の拡散係数と見なすことができる。図中, D は D^{app} を $f=0$ に外挿して求めることができる。得られた D の温度依存性を図 3.11 に示す。 D は以下の式で表わされる。

$$D = 6.20 \times 10^{-7} \times \exp\{-[77.7 \pm 7.8 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})]/RT\} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

また, 図には比較のために, Grieveson と Turkdogan [16] が求めた α -Fe 中の窒素の拡散係数 D の値を破線で示した。本研究で求めた値は上記文献値と極めてよく一致している。

式 (3.9) 及び図 3.10 は析出した窒化物が母相金属中の窒素の拡散を遅延させることを示している。同様の拡散係数の f の依存性は内部酸化した Fe-Si での酸素

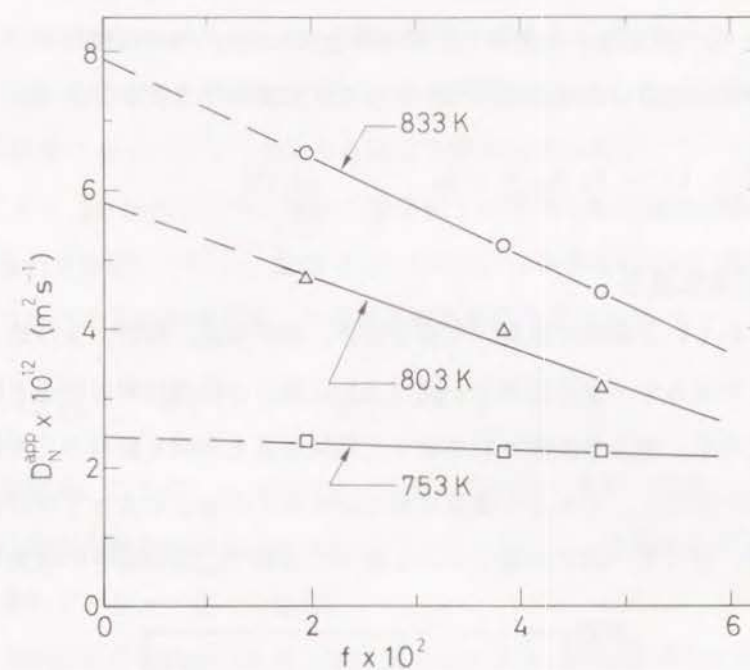


図 3.10 TiN の体積比が内部窒化層中の窒素の見かけの拡散係数に及ぼす影響

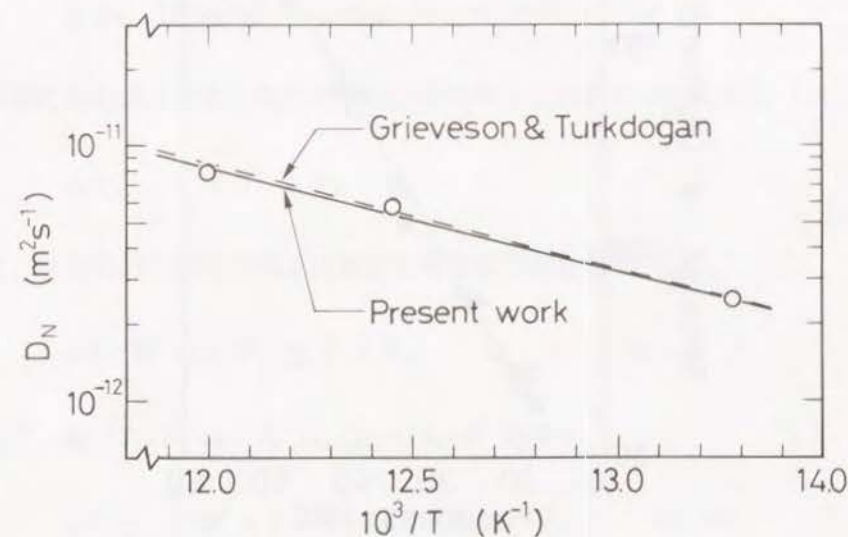


図 3.11 α -Fe 中の窒素の拡散係数の温度依存性
破線は Grieveson and Turkdogan [16] による。

の拡散係数に対しても成立することが報告されている [13]。そこで、この内部酸化での取扱いと同様にして、本研究での窒素の拡散に及ぼす影響についての一つの定性的説明は、 α 相中の窒素の拡散の有効面積によってなされる。母相 α 相中の窒素の拡散係数を D_m 、析出物中の窒素の拡散係数を D_p 、析出物の体積比を f とすると、窒化層中の窒素の見掛けの拡散係数 D^{app} は次式で表わすことができる。

$$D^{app} = (1 - f) D_m + f D_p \quad (3.10)$$

3.2. 窒化層の強化機構

過去に得られている機械的性質（引張り強さ、降伏強さ、伸び、及び絞りと硬さとの関係）に関するデータを整理し、図 3.12 に種々の鉄鋼材料の硬さと降伏強さの関係として示す。図より鉄鋼材料の硬さと降伏強さとの間に材料の化学組成によらず比例関係が成立し、これより鉄鋼材料の降伏強さは硬さによってほぼ評価できることが判る。従って、以下の窒化による強化の議論では降伏強さの代わりに硬さ

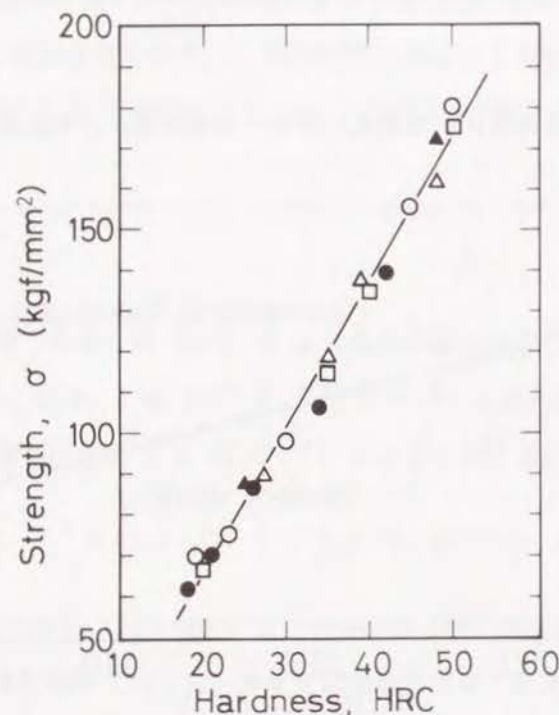


図 3.12 JIS 規格の数種類の鋼の降伏強さと硬さの関係
●: S30C, ○: S35C, □: S45C, △: SCM440, ▲: SNCM630

の値を用いることにする。

Fe-Ti 系合金の窒化材の硬さは Ti 含有量の増加に伴って上昇する (図 3.7 (a) 参照)。即ち、窒化層中の TiN の体積比 f_{TiN} の増加に従い硬さが増す。Ronay [5] は冷間成形性のよい、高強度の鋼の開発を目的として、Fe-Ti-X-Y ($X=Ni$, $Y=Si$, Mn) 合金の窒化の研究を行い、強化機構について、Gerold と Harberkorn [17] の解析に基づいて以下のような議論を展開している。

Gerold と Harberkorn は、球状の整合粒子が析出した固溶体の臨界剪断応力の増加を定量的に評価している。粒径 R が $R/b < 20$ の小さな粒子は、転位がこれを剪断して通り抜けることができる。この場合の剪断応力の増加分 $\Delta \tau_0$ は

$$\Delta \tau_0 \simeq 3 G |\epsilon|^{3/2} (Rf/b)^{1/2} \quad (3.11)$$

で与えられる。ここで、 b は母相のバーガースベクトルの大きさ、 G は母相の剛性率、 f は析出物粒子の体積比を表わしている。また、 ϵ は母相と析出物粒子との整合性を表わすパラメーターである。

今、多結晶材の降伏応力の析出物による増加 $\Delta \tau_y$ が単結晶材の臨界剪断応力の増加 $\Delta \tau_0$ と等しいと近似する。

$$\Delta \tau_0 \text{ (single)} = \Delta \tau_y \text{ (polycrystal)} \quad (3.12)$$

降伏応力と引張応力との間には次式が成立することが知られている [18]。

$$\Delta \tau_y = 0.57 \Delta \sigma_y \quad (3.13)$$

また、引張応力と硬さの関係は近似的に次式で示される [19]。

$$\Delta H \text{ (HV の上昇)} \simeq 3 \Delta \sigma_y \quad (3.14)$$

従って、式 (3.11) は、式 (3.12)~(3.14) より

$$\Delta H \simeq 5.26 \times 3 G |\epsilon|^{3/2} (Rf/b)^{1/2} \quad (3.15)$$

と書き直すことができる。

α -Fe 中に TiN (FCC 構造) が析出する場合、それぞれの格子定数は

$$a_{\text{Fe}} = 0.28664 \text{ nm} [20], \quad a_{\text{TiN}} = 0.424 \text{ nm} [21]$$

である。Backer と Nutting [22]

に基づき、母相 α -Fe と TiN 粒子との結晶学的方位関係を考えると、図 3.13 に示す関係が成立する。即ち、母相 α -Fe の (001) 面と析出物 TiN の (001) 面が平行で、それぞれの $[100]$ 方向と $[110]$ 方向とが平行である。

$$(001)_{\alpha\text{-Fe}} // (001)_{\text{TiN}}$$

$$[100]_{\alpha\text{-Fe}} // [110]_{\text{TiN}}$$

式 (3.15) 中の ε は、図中の母相金属と析出物の原子間距離

a, a_0 の差の比として次式により表わされる。

$$\varepsilon = \frac{|a - a_0|}{a_0}$$

以上のことから、Fe-Ti 系合金の内部窒化層中における ε は

$$\varepsilon = 0.046 \quad (3.16)$$

と見積ることができる。

よって式 (3.15) は、式 (3.16) の ε と母相 α -Fe の剛性率 $G = 8.065 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ [23] を用いて、

$$\Delta H = 1.252 \times 10^3 (Rf/b)^{1/2} \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2} \quad (3.17)$$

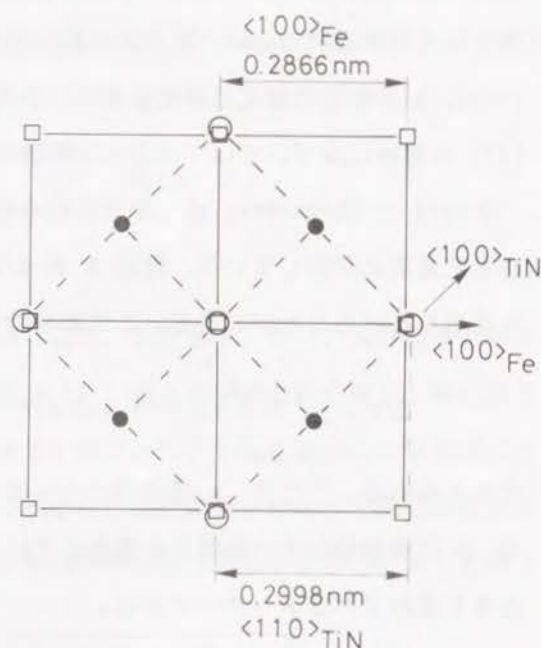


図 3.13 α -Fe 中に析出した TiN と母相との結晶学的関係

と表わされる。析出物 TiN の大きさ R がその体積比 f_{TiN} によらず、一定であるとする、式 (3.4) 及び式 (3.17) とから

$$(R/b)^{1/2} = 3.498$$

従って、 R/b は

$$R/b = 12.24 \quad (3.18)$$

と評価される。この値は、析出物の小さい条件 $R/b < 20$ を満足することから、本研究での Fe-Ti 系合金の強度は、転位の運動が析出物を切断する際の抵抗力に依存していると判断される。即ち、Fe-Ti 系合金のプラズマ窒化による強化機構は転位の析出物の剪断機構によると考えられる。

ここで TiN 粒子の大きさは、母相の格子定数 ($a_0 = 0.28664 \text{ nm}$ [20]) から計算される $b = 0.2482 \text{ nm}$ を用いると、式 (3.18) より $R = 3.04 \text{ nm}$ と見積られる。この析出物の大きさは、Phillips と Seybolt [7] が Fe-Ti 系合金のプラズマ窒化材で、推定した値 (1.5 nm 以下) にほぼ等しい。

他方、Fe-19Cr 合金の場合、CrN の格子定数は、

$$a_{\text{CrN}} = 0.4140 \text{ nm} [24]$$

であり、格子ミスフィットは、

$$\varepsilon = 0.02341$$

と求められる。 G, b とともに α -Fe の値を用いると、式 (3.15) は

$$\Delta H = 5.579 \times 10^3 (Rf)^{1/2} \quad (3.19)$$

となる。Fe-19Cr 合金の窒化による強度上昇 ΔH は 965 であり、窒化層中の Cr は全て CrN として析出したとするとその体積率 f は 0.247 である。これらの値を式 (3.19) に代入すると、CrN の大きさ R は、

$$R = 8.62 \times 10^{-3} \text{ (nm)}$$

を得る。これは、CrN の格子定数よりも小さく、剪断機構に基づいて Fe-19Cr 合金の強化を合理的に説明することはできないことを示している。

析出物粒子が大きい場合 ($R/b > 20$) には、転位が析出物粒子を剪断することなく迂回して、まわりに転位ループを残すという Orowan の bypath 機構が働くと考えられている。本研究においては、Fe-19Cr 合金について窒化物粒子の大きさを直接確認していないので、この機構によるものか否か現段階では不明である。Cr 濃度が極めて高いので、「固溶体中にまばらに分散した粒子」という描像に立つ従来の解析の有効性という根本に立ち返った検討が必要と思われる。

尚、松本ら [25] は各種の鉄基合金 [Fe-(0.5~19)%Cr, Fe-(0.1~2)%Ti, Fe-(1~3)%V 合金] のプラズマ窒化の実験を行い、次のような結果を得ている。

- ①合金元素濃度が約 3 at% 以下において硬さの上昇は、合金窒化物の体積比 f の平方根に比例していること、
- ②合金元素濃度が約 3 at% 以上における硬さの上昇は、合金窒化物の体積比 f の平方根と直線関係 (①と異なる) を持つこと、
- ③強度の上昇は析出物の体積比に依存し、合金元素の種類にはよらないことを指摘した。

4. まとめ

α 系鉄合金 Fe-(0.11~2.58)Ti と Fe-19Cr のプラズマ窒化挙動について検討し、主として以下のような結果を得た。

- (1) Fe-(0.11~2.58)Ti 及び Fe-19Cr とともに外部窒化層 γ' -Fe₄N を形成し、その内部に Fe-Ti 系合金では TiN を、また Fe-19Cr では CrN が微細に析出した内部窒化層を形成する。
- (2) Fe-Ti 系合金の窒化層の硬さは Ti 量の増加によって増す。窒化による硬さ上昇 ΔHV は析出物 TiN の体積比 f の平方根に比例する。従ってこの合金の窒化による強化機構は転位の析出物の剪断機構によると考えられる。
一方、Fe-19Cr 合金の窒化による強化を剪断機構では説明できず、Orowan 機構によって強化されている可能性を示唆した。

- (3) Fe-Ti 系合金の窒化層の成長は放物線則に従い拡散律速である。内部酸化層の成長理論に基づいて検討した結果、窒化層中の窒素の見掛けの拡散係数 D^{app} は析出物 TiN の体積比 f によって減少し、

$$D^{app} = D - bf$$

で表わされる。 D^{app} を $f=0$ へ外挿することによって求めた。 α 相中の窒素の拡散係数 D の温度依存性は次式で表わされる。

$$D = 6.20 \times 10^{-7} \exp\{-[77.7 \pm 7.8 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})]/RT\} \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1})$$

これは、Grieverson と Turkdogan が求めた α -Fe 中の窒素の拡散係数とよい一致を示す。

参考文献

1. 枝村瑞朗: 京都大学学位論文 (1980).
2. F.N.Rhines: Trans. AIME, 137(1940), 246.
3. B.Mortimer, P.Grievison and K.H.Jack: Scan. J. Met., 1(1972), 203.
4. S.Bor and O.E.Atasoy: Metall. Trans., 8A(1977), 975.
5. M.Ronay: Metall. Trans., 12A(1981), 1951.
6. 高瀬孝夫, 中村康夫, 住友 誠, 喜多 清, 宇野兵衛: 日本金属学会誌, 40(1976), 663.
7. V.A.Phillips and A.U.Seybolt: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), 2415.
8. 今井勇之進, 増本健, 前田啓吉: 日本金属学会誌, 29(1965), 866.
9. C.Wagner: Z.Electrochem., 63(1959), 772.
10. L.E.Kindlimann and G.S.Ansell: Metall Trans., 1(1970), 163.
11. H.Kuwahara, J.Takada, and I.Tamura: Proceedings of the 7th International Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, July 1985, Edited by C.J.Timmermans (Internatinal Union of Pure and Applied Chemistry, Eindhoven), (1985), 473.
12. R.A.Rapp: Corrosion, 21(1965), 382.
13. J.Takada, K.Kashiwagi, and M.Adachi: J. Materials Sci., 19(1984), 3451.
14. J.Takada, S.Yamamoto, S.Kikuchi, M.Adachi: Oxidation of Metals, 25(1986), 93.
15. R.Rawlings and D.Tambini: J. Iron Steel Inst., 184(1956), 302.
16. P.Grieverson and E.T.Turkdogan: Trans. AIME, 230(1964), 1604.
17. V.Gerold and H.Haberkorn: Phys. Status Solid, 16(1966), 675.
18. G.Y.Chin and W.L.Mammel: Trans. AIME, 239(1967), 1400.
19. L.M.Brown and R.K.Ham: "Strengthening Method in Crystals", Edited by A.Kelly and R.B.Nicholson, Elsevier Publishing, Amsterdam, (1971), 57.
20. 日本金属学会編: 金属データブック, (1974), 43. 丸善, 東京.
21. JCPDS, 6-0642.
22. R.G.Backer and J.Nutting: Iron Steel Institute Special Report, no.64, (1958).
23. W.C.Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, (1981), 113. McGraw-Hill Tokyo, Japan.
24. JPCDS, 11-65.
25. 松本宏之, 桑原秀行, 高田 潤, 小岩昌宏: 日本金属学会講演大会概要集, 日本金属学会第 101 回大会 (1988), 489.

第4章 オーステナイト系鉄合金 (Fe-18Cr-9Ni) のプラズマ窒化

1. はじめに

オーステナイト系鉄合金は変態による強化が行えないことから、この合金の耐摩耗性の向上や疲労強度の向上のために窒化は工業的に必要不可欠である。しかし、代表的オーステナイト系鉄合金である Fe-18Cr-9Ni 合金は高 Cr 合金に属し、合金表面に微細且つ安定なクロム酸化被膜を形成しているため、前処理なしで通常のガス窒化を行なうことは困難であった。工業的ガス窒化での前処理とは合金表面の酸化被膜を混合酸（弗酸と硝酸）などにより除去するものである。その上、前処理を行なった場合でも、630℃ 以上の温度で窒化処理が行なわれている。また、600℃ 以下でのこれらの合金のアンモニアガス窒化に関する研究もほとんど報告されていない。しかし、前処理のための混合酸の使用による水質汚染や 630℃ 以上での処理による硬さの低下などの問題を考えた場合、より低温で窒化できる方法の開発が望まれていた。

著者らは、Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化に関する予備的研究 [1] で、プラズマを用いることで前処理なしに、600℃ 以下の低温（～550℃ 以下）でも窒化が可能であることを見い出した。

最近、著者らは低温（600℃ 以下）においてアンモニアガス窒化することに成功した [2]。その特徴は、酸化被膜を水素還元で除去後、合金材料を大気に曝すことなく、水素還元雰囲気中で冷却後直ちにガス窒化を行なう点にある。

本章の目的は、従来不明であったオーステナイト系 Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化の窒化挙動、特に、成長速度と強度の特徴をアンモニアガス窒化の結果と比較検討し、明らかにすることである。そのために、組織観察と硬さ測定、X 線回折による窒化物の同定、化学分析による固溶窒素濃度の決定を行なった。速度論的議論は、特に外部窒化層の存在の有無、窒化物の種類、表面固溶窒素濃度に注目して行なった。

2. 実験結果

2.1. 窒化層の組織

Fe-18Cr-9Ni 合金を 550℃ で (a) アンモニアガス窒化 (19 h) 及び (b) プラズマ窒化 (12 h) し、その後直ちに水冷した試料の窒化層組織を図 4.1 に示す。

図 4.1 (a) のアンモニアガス窒化試料の組織は 4 層から構成されている。4 層とは、試料表面の酸化物層（厚さ約 0.4 μm 以下であるため、図中では識別できない）、試料表面から約 10 μm 内部までの白色の外部窒化層、灰色の内部窒化層（最大厚さ 120 μm）、及び内部の未窒化層である。アンモニアガス窒化では、オーステ

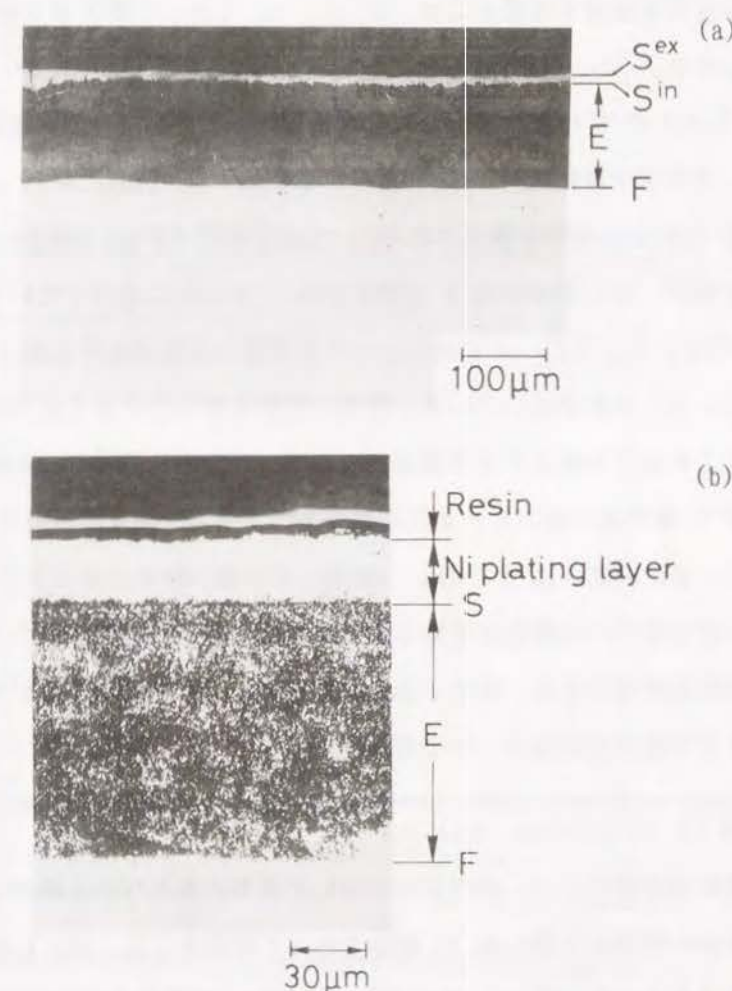


図 4.1 550℃ で窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化層断面の組織
(a) アンモニアガス窒化 (19 h)
(b) プラズマ窒化 (12 h)

ナイト系鉄合金でも外部窒化層を形成することが明確となった。図中の S^{ex} は試料表面, S^{in} は外部窒化層と内部窒化層の界面, F は窒化層の先端, E は内部窒化層の厚さを表わしている。

尚, ここには窒化層が明瞭に形成されている最大窒化層深さの部分の写真を示したが, 全く窒化層を形成していないところや窒化層の薄い部分もあった。これは, 本研究で用いたアンモニアガス窒化前の水素還元条件が不十分で, 試料表面に酸化被膜が残っているところがあり, 窒化が不均一になったものと考えられる。この点, 次に示すプラズマ窒化による窒化層組織と大きく異なる。以後, アンモニアガス窒化の成長速度を議論する場合には, 図 4.1 (a) に示した最大窒化層深さを基に論じることとする。

図 4.1 (b) の S は試料表面, F は窒化層の先端, E は内部窒化層の厚さを示している。プラズマ窒化試料では 3 層の組織を呈する【脚注 4.1】。即ち, 酸化物層 (厚さ $0.4 \mu m$ 以下と推定される), 内部窒化層 (厚さ: $103 \mu m$), 及び内部の未窒化層である。窒化層の先端 F は試料表面 S に平行に進行している。この結果は第 3 章で示したように, 本合金においても窒素の拡散は粒界拡散よりも粒内拡散が優先していることを示唆している。また, 図から明らかなように外部窒化層は認められず, これはアンモニアガス窒化での明瞭な外部窒化層の形成と対照的である。また, 第 3 章で述べたフェライト系鉄合金のプラズマ窒化の機構とも異なることを示唆している。更に, 図 4.1 (a) には示していないがアンモニアガス窒化では試料表面の一部で不均一な窒化反応による組織を示すのに対して, プラズマ窒化では均一に窒化反応が進行する。即ち, 前処理をしなくても均一な窒化が可能であることは, プラズマ窒化の特徴の一つである。

【脚注 4.1】 Ni plating layer

窒化層断面の観察には, 試料表面に対して直角を保ちながら研磨することが必要で, このため研究の初期には Ni 鍍金を行った後研磨した。図 4.1 (b) は, その当時の試料である。その後, Ni 鍍金をしなくても, 観察面を試料表面に直角に保つ方法を開発した (図 4.1 (a))。

2.2. 窒化層の硬さ

550℃ で得たアンモニアガス窒化とプラズマ窒化した試料の窒化層断面の硬さ分布を, 図 4.2 に示す。

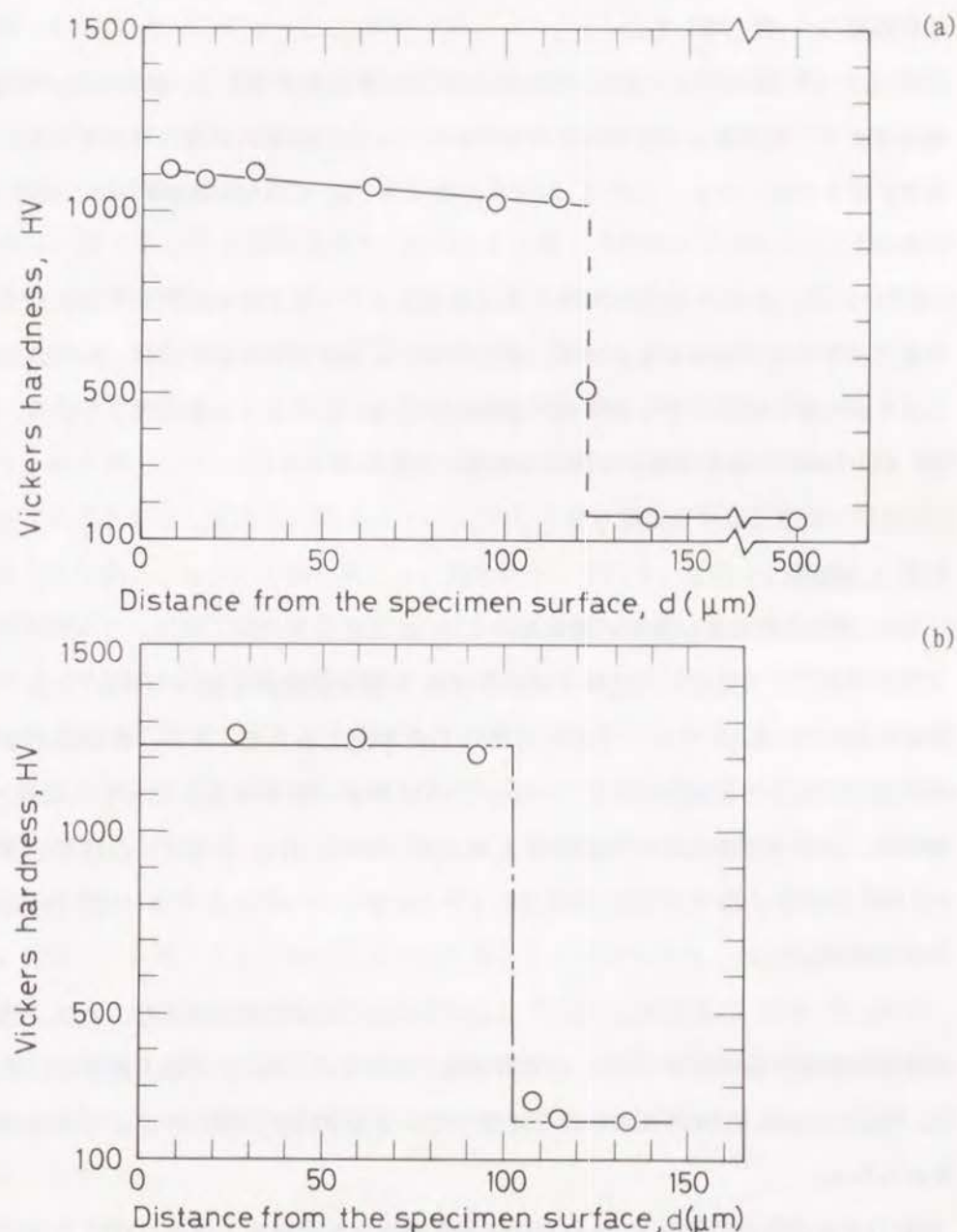


図 4.2 550℃ で窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の断面における硬さ分布
(a) アンモニアガス窒化 (19 h)
(b) プラズマ窒化 (12 h)

図 4.2 (a) はアンモニアガス窒化 (19 h) 試料での硬さ分布を示している。試料表面の硬さは $HV=1100$ を示し、試料内部へ向かって僅かに硬さが低下している。 $E=120\mu m$ で硬さは急激に減少する。この窒化層の厚さは組織観察による結果 (図 4.1 (a)) と一致している。

図 4.2 (b) はプラズマ窒化 (12 h) 試料での硬さ分布である。試料表面から窒化層先端まで一定の硬さ ($HV=1235\pm30$) を示し、 $E=103\mu m$ の窒化層先端において急激に硬さが低下する。この E の値は、図 4.1 (b) に示した組織の E とほぼ同じであった。

図 4.2 (a) と (b) から内部窒化層の硬さは、プラズマ窒化の方がアンモニアガス窒化よりも高い結果が得られた。窒化方法による硬さ分布の相違は、窒化の方法により窒化層中に析出する窒化物の種類などに違いがあることを示唆している。また、 $HV=1200$ を越える硬さは良好な耐摩耗性を期待できる。

2.3. X 線回折

2.3.1. 窒化層表面及び表面近傍における X 線回折

アンモニアガス窒化した試料表面における X 線回折結果を図 4.3 (a) に示す。鉄窒化物 $\epsilon-Fe_{2-3}N$ や $\gamma'-Fe_4N$ と共に CrN が認められる。即ち、外部窒化層を形成していることを明瞭に示している。この結果は、図 4.1 (a) に示した組織と一致する。この外部窒化層の視斜傾角 X 線回折 (以下、GIXD と略す) の結果を図 4.3 (b) に示す。図 4.3 (a) と同様に $\epsilon-Fe_{2-3}N$ 、 $\gamma'-Fe_4N$ 、 CrN 及び Fe_3O_4 の各相を検出した。

Fe_3O_4 が GIXD の入射角 $\alpha=0.1^\circ$ において CrN と共に検出された。また、X 線の積分強度比から求めた Fe_3O_4 の体積比は、 $\alpha=0.2^\circ$ において最大値を示している。もし、 Fe_3O_4 が試料表面を完全に覆っているとすれば、その厚さは $0.36\mu m$ と求められる。

Billon と Hendry [3] は $Fe-18Cr-9Ni$ 合金と類似組成の合金 (AISI 316L) を $600^\circ C$ でガス窒化し、形成した外部窒化層の透過電子顕微鏡観察から $\gamma'-Fe_4N$ の (100) 面の回折スポットを認めた。本研究でも、 $2\theta=38.9^\circ$ において $\gamma'-Fe_4N$ の

(110) 面を示すピークを検出している。この $\gamma'-Fe_4N$ は超格子を形成すると思われる。本研究の結果は Billon と Hendry [3] の結果と類似する。

図 4.3 (a) 及び (b) で $2\theta=48.2^\circ$ に現われるピークが、(111) $\gamma'-Fe_4N$ ($2\theta=48.19\text{ deg}$) と (002) $\epsilon-Fe_{2-3}N$ ($2\theta=48.21\text{ deg}$) の 2 相のピークの重なりとすれば、 $\epsilon-Fe_{2-3}N$ は試料表面で (002) 面を優先方位として析出していることになる。また、このピークが (111) $\gamma'-Fe_4N$ 単独によるものとすれば、 $\gamma'-Fe_4N$ は (111) 面に強く配向している可能性がある。

次に、図 4.3 (c) に試料表面から約 $5\mu m$ の層を機械的に研磨除去して GIXD による X 線回折結果を示す。 Cr の窒化物として CrN の検出を認めた。この外部窒化層内での Cr 窒化物は内部窒化層内での Cr_2N と異なっていることが明らかとなった。また、入射角度 $\alpha=0.3^\circ$ では γ 相を検出していないが、入射角度 $\alpha=1.0^\circ$ 以上で γ 相を検出している。このことは、元の試料表面から約 $10\mu m$ 内部から γ 相が存在することを示しており、図 4.1 (a) に示した窒化層の組織観察結果にほぼ対応するものである。また、 γ 相と共に α_d 相も検出している。この α_d 相は、 γ 相が機械研磨によって加工誘起変態したマルテンサイト相である。本合金は準安定オーステナイト系のために加工誘起変態によって容易にマルテンサイト (炭素が殆ど無い場合 α 相 (BCC) となる) に変態することが知られている [4]。因みに溶体化した $Fe-18Cr-9Ni$ 合金を機械的に研磨すると室温変形のために同じく α_d 相を検出するが、これを $200^\circ C$ で 1 h 焼鈍すると、 α_d 相は消滅する。この結果は、 α_d 相が高温で安定に存在し得ないことを示している。即ち、図 4.3 (c) で検出された α_d 相は、アンモニアガス窒化によって変態した α 相ではなく、試料表面の機械的研磨による γ 相の変態相であると結論される。

以上のアンモニアガス窒化の外部窒化層に関する GIXD の結果は、少なくとも試料表面から約 $5\mu m$ 程度の表面層には γ 相や α 相のいずれの存在も認められないことを示している。

図 4.3 (d) はプラズマ窒化した試料の表面における X 線回折結果を示す。本試料は $550^\circ C$ で 30 h プラズマ窒化後 20 s 以内に氷水中へ急冷した。図から判るように、 γ 相と CrN の 2 相のみが認められ、鉄窒化物は認められない。このことは、

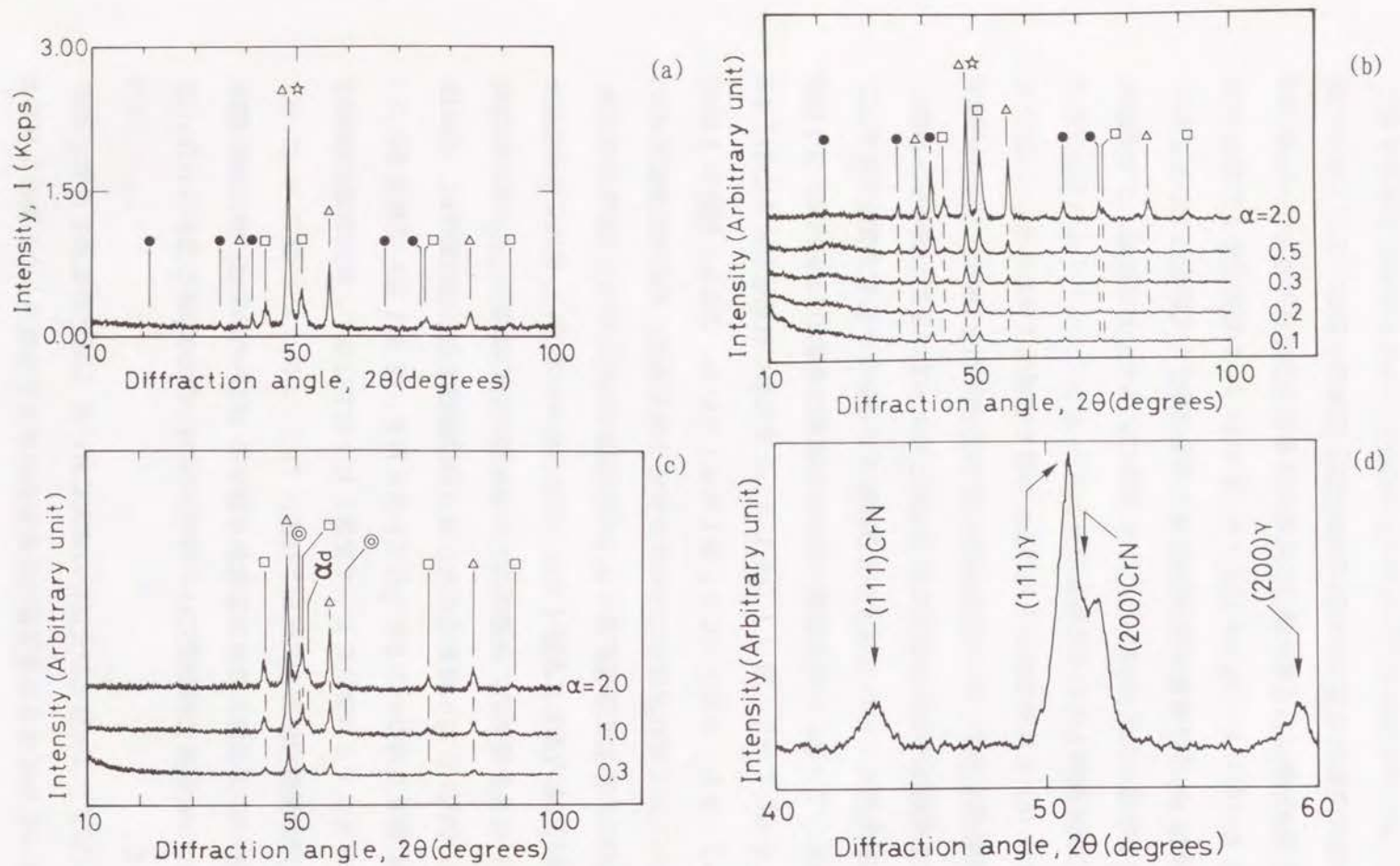


図 4.3 550°C で窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の X 線回折図
 Δ ; γ' -Fe₄N, \star ; ϵ -Fe₂₋₃N, \square ; CrN, \bullet ; Fe₃O₄, \odot ; γ -Fe 相, α_d ; 研磨による加工誘起変態した α -Fe 相
 (a) アンモニアガス窒化した試料表面の X 線回折図 (Brentano-Bragg 法)
 (b) アンモニアガス窒化後水冷したままの試料表面での X 線回折図 (GIXD 法)
 (c) (b) の試料を約 5 μ m 研磨除去した面での X 線回折図 (GIXD 法)
 (d) プラズマ窒化した試料表面の X 線回折図 (Brentano-Bragg 法)

図 4.1 (b) に示した光学顕微鏡の組織観察結果と一致している。

2.3.2. 窒化層先端近傍の内部窒化層における X 線回折
 アンモニアガス窒化とプラズマ窒化した試料の窒化層先端の X 線回折結果を図 4.4 に示す。

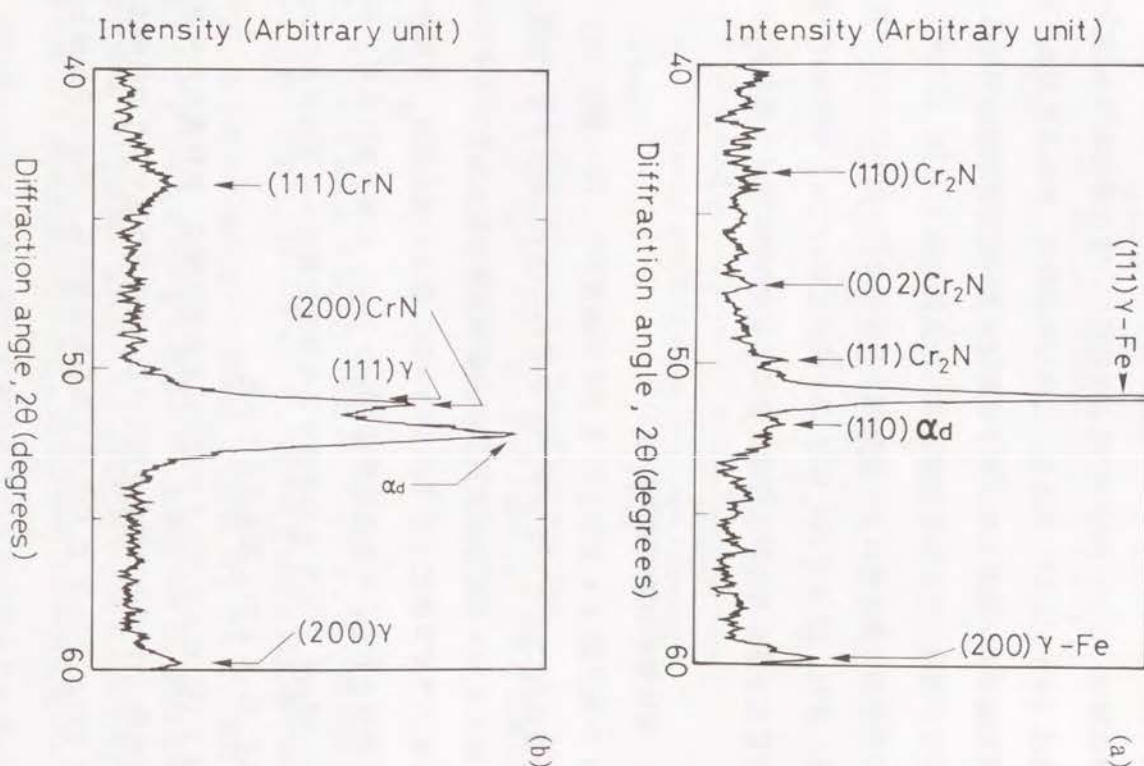


図 4.4 Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化層先端近傍における X 線回折図
 (a) 550°C でアンモニアガス窒化した試料
 (b) 550°C でプラズマ窒化した試料

550℃ で 19 h アンモニアガス窒化した試料（外部窒化層の厚さ約 10 μm ，内部窒化層の最大厚さ 120 μm ）において窒化層先端近傍の内部窒化層での X 線回折結果を図 4.4 (a) に示す。ここで，試料を表面から約 100 μm 機械的に研磨除去し，窒化層先端部を出現させた。 γ 相， α_a 相，及び Cr_2N を検出している。窒化層先端近傍の γ 相のピーク位置は外部窒化層直下にある γ 相のピーク位置よりもそれぞれの面で高角度側にシフトしている。例えば，外部窒化層直下の γ 相の (311) 面のピーク位置は $2\theta = 110.30^\circ$ であるのに対し，窒化層先端の γ 相の (311) 面のピーク位置は $2\theta = 111.25^\circ$ である。これらの結果は，外部窒化層直下の γ 相の方が，窒化層先端での γ 相よりも，格子定数は大きいことを示唆している。

プラズマ窒化した試料を同様に調べた結果を図 4.4 (b) に示す。Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化層は窒化層先端まで母相金属 γ 相中に CrN が析出していることが判る。また，図 4.4 (a) 及び (b) 両図において α_a 相は試料を機械研磨したために生じた γ 相からの加工誘起変態によるマルテンサイト相を示している。

2.3.3. 窒化層構成の模式的説明

図 4.3 及び図 4.4 に示した X 線回折結果から，Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化層の構成を模式的に図 4.5 に示す。図 4.5 (a) はアンモニアガス窒化による窒化層 [5]，図 4.5 (b) はプラズマ窒化による窒化層の模式図をそれぞれ示す。

アンモニアガス窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化層は，外部窒化層と内部窒化層とに大別される。外部窒化層は表面の Fe_3O_4 の薄い酸化物層とその内部側に主成分を $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ と CrN とが存在する外部窒化層とから構成されている。内部窒化層は γ 相と Cr_2N とから構成されている。

図 4.5 (b) に示すプラズマ窒化による窒化層は，試料表面から窒化層先端まで γ 相と析出物 CrN のみで構成されている。このプラズマ窒化の組織は，アンモニアガス窒化での $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ と CrN から成る外部窒化層の形成する組織と大きく異なっている。

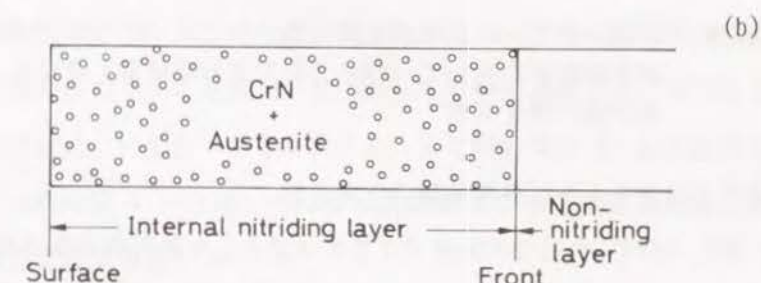
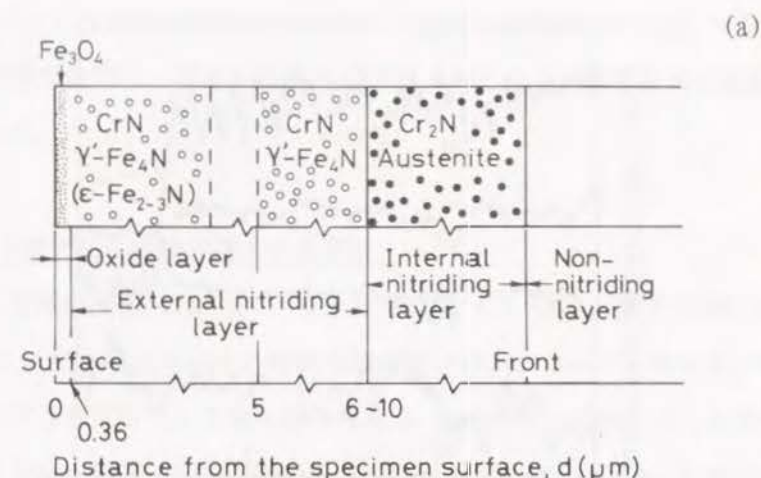


図 4.5 Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化層の模式図
(a) 550℃ でアンモニアガス窒化した窒化層の模式説明図
(b) 550℃ でプラズマ窒化した窒化層の模式説明図

2.4. 窒化層の EPMA 分析

プラズマ窒化した試料断面における窒素，クロム，ニッケル，及び鉄の濃度分布を EPMA によって分析した結果を図 4.6 に示す。窒素濃度は窒化層先端で濃度が急激に変化している。窒化層中の窒化層中の窒素は，析出物 CrN として，また， γ 相に固溶する窒素として存在するので未窒化層域よりも高濃度である。固溶元素の未窒化層域から窒化層域への逆拡散は認められない。窒化層中と未窒化層中のクロム，ニッケル及び鉄の特性 X 線強度を比較すると，窒化層中の方が未窒化層中よりも小さい。これは，窒化層における窒素の特性 X 線の強度が未窒化域よりも高いために，他の元素の特性 X 線の強度が相対的に低くなっていることを示している。

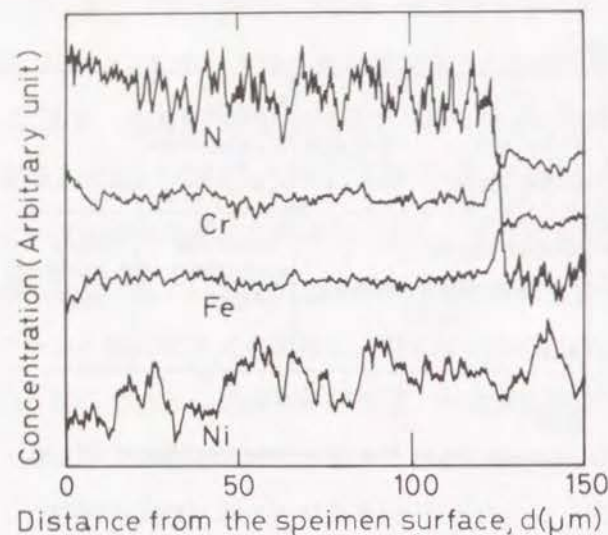


図 4. 6 550℃ で 30 h プラズマ窒化後水冷した Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化層断面において EPMA 分析で求めた窒素、クロム、ニッケル、及び鉄の濃度分布

2. 5. プラズマ窒化した試料表面層の化学分析

450, 500, 550℃ の三つの温度でプラズマ窒化した試料の表面近傍 (約 0.5 μm) での固溶窒素とクロム濃度を化学分析によって決定した。表 4.1 には固溶窒素、固溶クロム、及び CrN として存在するクロムについての分析結果を示している。固溶クロム濃度は全クロム量と CrN として存在する Cr 量から計算によって求めた。若干の Cr が未反応のまま残り、固溶 Cr として存在するが、本研究の温度条件においては温度上昇と共に固溶 Cr 濃度は小さくなっている。一方、固溶窒素濃度は温度の上昇と共に増している。Fe-18Cr-8Ni 合金の 600℃ における固溶窒素量は、0.1 wt% であることが報告 [6] されているのに対して、本研究のプラズマ窒化によ

表 4.1 プラズマ窒化層表面近傍の化学分析結果

分析成分	プラズマ窒化温度		
	450℃	500℃	550℃
固溶窒素濃度 (wt%)	1.37	1.55	1.73
CrN として存在する Cr 濃度 (wt%)	15.52	15.96	16.40
固溶クロム濃度 (wt%)	2.48	2.04	1.60

る 550℃ における固溶窒素量は 1.73 wt% と約 10 倍の濃度である。プラズマ窒化による高濃度固溶窒素は、後述するようにプラズマと合金の直接反応に起因するものと考えられる。

2. 6. プラズマ窒化による窒化層の成長速度

窒化層の組織観察 (図 4.1 (b)), 硬さ測定 (図 4.2 (b)), 及び EPMA 分析結果 (図 4.6) によって求めたそれぞれの窒化層の厚さは互いによく一致している。そこで本研究では硬さ測定結果から窒化層の厚さ E を求めた。求めた E^2 と窒化時間 t との関係を各窒化温度 450℃, 500℃, 及び 550℃ について図 4.7 に示す。また、各窒化温度において 2 種類のガス混合比 (25%N₂-75%H₂ 及び 70%N₂-30%H₂) によってプラズマ窒化を行ない、 E^2 と t の関係を求めた。その結果はガス混合比によってほとんど影響されないことが判った。従って以後の議論では、ガス混合比 25% N₂-75% H₂ の場合について述べることにする。窒化層の厚さ E^2 はそれぞれの窒化温度において窒化時間 t に比例していることが図 4.7 から判る。即ち、次式で示される放物線則が成立する。

$$E^2 = K_p t \quad (4.1)$$

ここで、 K_p は比例定数である。定数 K_p はプラズマ窒化による内部窒化層先端の進行速度定数である。この結果は、第 3 章で述べた理由により内部窒化層の成長は内部窒化層中の窒素の拡散によって律速されていることを示す。

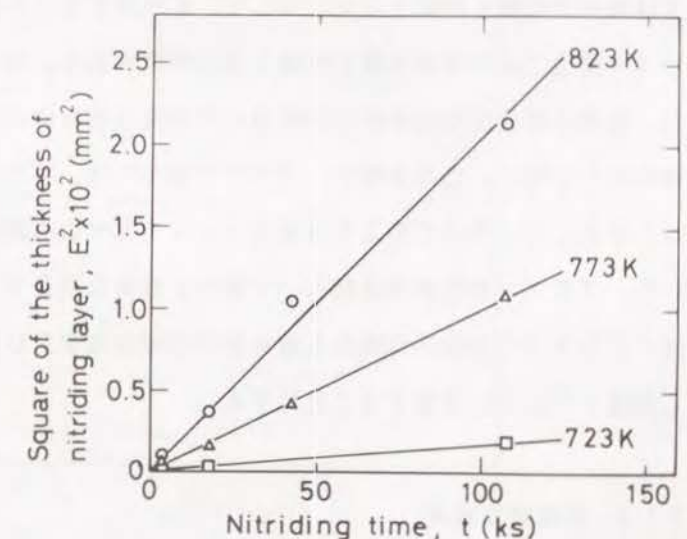


図 4. 7 窒化層厚さの平方 E^2 と窒化時間 t との関係

速度定数 K_p の温度依存性を図 4.8 に示す。図より、 K_p は次式で表すことができる。

$$K_p = K^* \exp[-Q_K/RT] \quad (4.2)$$

ここで、 K^* は定数であり、 Q_K は窒化層先端の浸透の活性化エネルギーである。測定した K^* 及び Q_K はそれぞれ $1.15 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 及び 121 kJ/mol ($28.9 \pm 5.7 \text{ kcal/mol}$) であった。

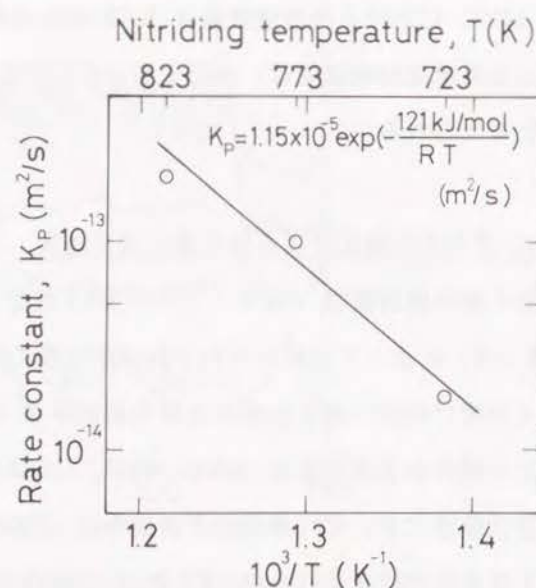


図 4.8 窒化層先端が浸透する速度定数 K_p の温度依存性

3. 考察

3.1. 固溶窒素濃度とクロム窒化物

オーステナイト系鉄合金のアンモニアガス窒化 [5]、フェライト系鉄合金のアンモニアガス窒化 [7, 8, 9]、あるいはフェライト系鉄合金のプラズマ窒化 [10, 11, 12] では外部窒化層を形成するのに対して、オーステナイト系 Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化では外部窒化層を形成しない特徴がある。即ち、外部窒化層を形成すると、以後の窒化反応は表面に形成された鉄窒化物との反応であり、母相金属との直接反応ではない。この意味で、プラズマ窒化では、プラズマが金属と直接反応することを示している。このような窒化中のプラズマの直接反応は未だ報告されていないが、プラズマ窒化挙動を知る上で極めて重要な現象である。本節では、窒化に及ぼすプラズマの直接的な効果を窒化層中の固溶窒素及び析出物であるクロム窒化物に関連して以下に考察することにする。

3.1.1. 固溶窒素濃度

表 4.1 に示したプラズマ窒化した試料表面近傍の固溶窒素の分析値 N_p の温度依

存性を図 4.9 に示す。その結果 N_p は次式で示されることが判った。

$$N_p = A \exp[-Q/RT] \quad (4.3)$$

$$A = (9.36 \pm 0.06) \times 10^{-2}, \quad Q = 11.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Eckel と Cox [13] は、ガス窒化 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2$, $\text{NH}_3 + \text{N}_2$) した同等の組成の合金 (Fe-18.3Cr-9.43Ni) について固溶窒素濃度を求めている。その結果を図 4.9 に示す。Eckel と Cox によるガスによる固溶窒素量 N_G [13] の温度依存性は式 (4.3) と同様に表わされ、

$$A = 0.29, \quad Q = 36.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

である。これより 550°C における N_G 値は $0.134 \text{ wt}\% \text{N}$ で、プラズマ窒化の場合の N_p $1.73 \text{ wt}\% \text{N}$ より一桁低い。

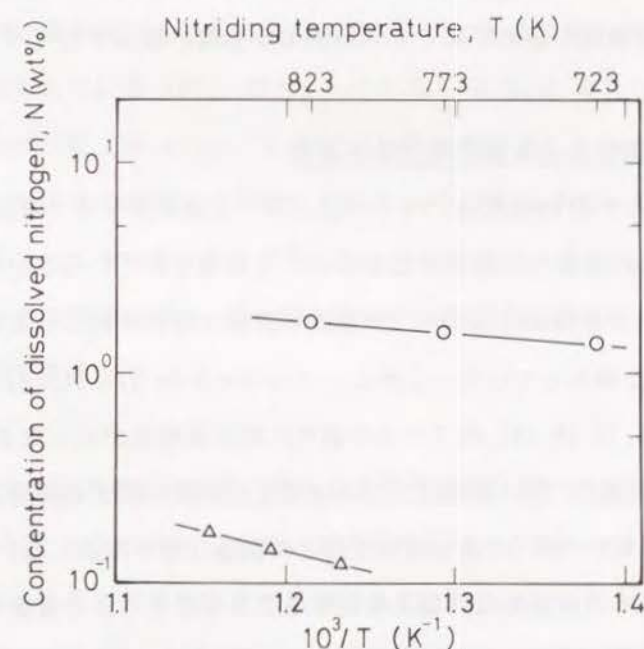


図 4.9 プラズマ及びガス窒化による Fe-18Cr-9Ni 合金への窒素の固溶の温度依存性 —○—；本研究，—△—；文献 [13]

3.1.2. 窒化層中に析出するクロム窒化物

アンモニアガス窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の内部窒化層に析出する窒化物は、図 4.4 (a) に示したように Cr₂N である。例えば、Billon と Hendry [3] は AISI 316L のガス窒化によって内部窒化層中に CrN と Cr₂N との析出を検出し、また、 α 相中に Cr₂N の存在を認めている。Mortimer ら [9] は 20wt%Cr 以下では CrN が安定であり、20 wt%Cr 以上では高温域で Cr₂N が、また低温域で CrN がそれぞれ安定であると報告している。しかし、本研究の外部窒化層には γ' -Fe₄N と CrN が、また、内部窒化層には γ 相と Cr₂N が存在している。即ち、固溶窒素量だけでなく化合物としての窒素量も試料表面から内部へ減少していることを示している。Cr₂N を CrN に変換するのに十分な窒素量の補給が外部窒化層のために阻止されていると考えられる。

プラズマ窒化によるクロム窒化物は窒化層中全域において図 4.4 (b) に示したように CrN である。これは、Fe-18Cr-9Ni 合金のアンモニアガス窒化の場合、表面の高濃度窒素領域では CrN を、内部の低濃度窒素域では Cr₂N の 2 種類のクロム窒化物を析出するのとは異なる。プラズマ窒化の場合、表 4.1 に示したように試料表面における窒素濃度が極めて高く、試料表面から深い領域でも CrN を析出する。

3.2. プラズマ窒化による窒化層の成長速度

図 4.7 に示した放物線則は、Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化が CrN の析出をともなった母相金属中の窒素の拡散によって律速されていることを示唆している。このような窒化の過程は理論的かつ実験的に詳細に研究されている内部酸化の反応過程 [14, 15] と類似している。しかし、フェライト系 [10, 11, 12] やオーステナイト系鉄合金 [16, 17, 18, 19] のプラズマ窒化に関する研究が多くなされているにもかかわらず、Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化の速度に関する研究はほとんど無い [20, 21]。Fe-18Cr-9Ni 合金を窒化すると外部窒化層を形成しないので、プラズマの窒化速度に対する直接的な影響を検討することができる点で重要である。プラズマ窒化に内部酸化の速度式を適用し議論を進めるために、窒化物の核生成と成長は窒化の先端でのみで起こることを仮定する。

プラズマ窒化に対する速度式は次式で示される。

$$E^2 = [2 N^S D^{app} / \nu N_B] \cdot t \quad (4.4)$$

ここで、 N^S は内部窒化層の試料表面側における窒素濃度、 D^{app} は窒化層中の窒素の見掛けの拡散係数、 ν は窒化物中の合金元素 B に対する窒素の原子比、そして N_B は窒化層中における合金元素 B の濃度を表わしている。

D^{app} は式 (4.4) から窒化層中の K^N , N_{Cr} , ν , 及び N_B^N を用いて計算することができる。元の合金中のクロムは表 4.1 で示したようにほとんど窒化されているので、得られた D_N は母相金属 Fe-9Ni 合金中の窒素の拡散係数を示すことになる。図 4.10 は D_N の温度依存性を示す。ここで、 D_N は次式で示される。

$$D_N = 5.5 \times 10^{-6} \exp\{-[114 \pm 22 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})]/RT\} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

Fe-9Ni 合金中の D_N について、他の方法による測定値の報告はない。本研究で得られた Fe-9Ni 合金中の窒素の拡散の活性化エネルギーは、純鉄の γ 相中における 169 kJ/mol [22] と比較すると小さい。鉄合金中の窒素は炭素とよく似た挙動を示す。炭素は Ni 量の増加とともに γ 相中での炭素の拡散の活性化エネルギーは減少することが知られている [23]。即ち、Fe-9.5Ni-0.034C 合金中での炭素の拡散の活性化エネルギーは 125 kJ/mol であり、 γ 相中の値 169 kJ/mol よりも小さい。本研究で得られた窒素の拡散の活性化エネルギーが、Fe-9.5Ni-0.034C 合金中の炭素の拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。このために、本合金中で窒素の拡散の活性化エネルギーの測定値が γ -Fe 中の値よりも小さいのは、Ni 量の影響として説明することができる。

3.3. プラズマ窒化とアンモニアガス窒化による内部窒化層への窒素供給量の比較

図 4.1 (a) と図 4.1 (b) に示したように窒化層の成長速度の単純な比較からプラズマ窒化の成長速度の顕著な促進効果は認められなかった。しかし、プラズマ窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金中の固溶窒素濃度はアンモニアガス窒化によるよりも高いことを既に示した (2.5. 表 4.1 参照)。更に、プラズマ窒化とアンモニアガス窒

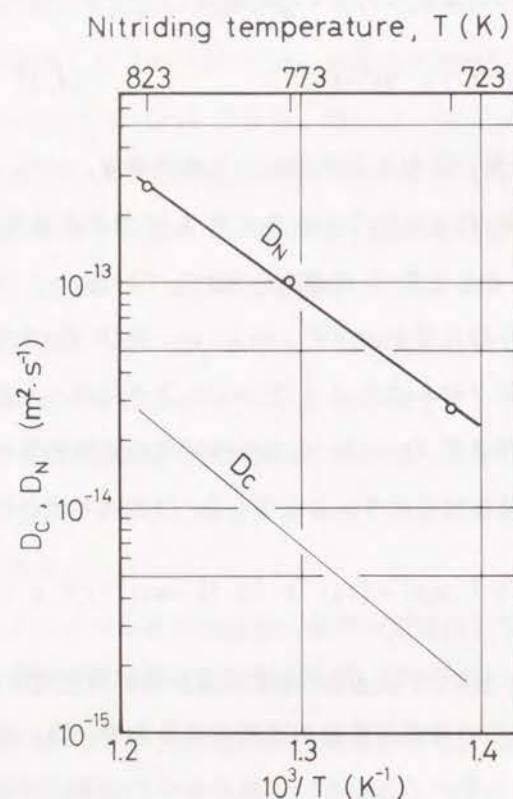


図 4.10 Fe-18Cr-9Ni 合金中の窒素の拡散係数 D_N の温度依存性
 D_C は文献 [23] による。

化による内部窒化層中の析出窒化物を比較すると、前者では Cr_2N であり、後者では Cr_2N であることを図 4.5 に示した。このことからプラズマ窒化の方が析出窒化物中の窒素量が多いことを併せて既に示した。これらのことは、プラズマ窒化はアンモニアガス窒化よりも試料合金への窒素の供給量が多いことを示している。即ち、一定温度における内部窒化層表面の固溶窒素濃度、及び析出物の比較によって、プラズマ窒化とアンモニアガス窒化による内部窒化層への窒素の流入量の比較検討が可能になることを示している。そこで、窒化法による窒素輸送量の違いについて以下に検討する。尚、以下に用いる記号の右肩の添え字の P はプラズマ窒化による量を、また G はガス窒化による量をそれぞれ示している。

今、アンモニアガス窒化による窒化層がプラズマ窒化による窒化層と同様に均一に成長したと仮定すると、気相（プラズマとアンモニアガス）から合金試料へ供給

された窒素量 M_{Total} は、 γ -Fe 相に固溶した窒素と析出物を形成した窒素との和として次式のように表わされる。

$$M_{\text{Total}} = M_N + M_{\text{Pre}} \quad (4.5)$$

ここで、添字の N 及び Pre は固溶窒素と析出物としての窒素をそれぞれ表わしている。式 (4.5) の固溶窒素の項は、笛木により以下のように考えられることが示されている [24]。

試料表面から内部への窒素の拡散は次式の拡散方程式で表わされる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.6)$$

境界条件は次式で示される。

$$t = 0 \text{ のとき } x \geq 0 \text{ において } C = C_0 \quad (4.7)$$

$$t > 0 \text{ のとき } x = 0 \text{ において } C = C_s \quad (4.8)$$

ここで、 C_0 は試料内での窒素の初期濃度、 C_s は表面濃度である。 C_s は雰囲気中の窒素の化学ポテンシャルで決まる。よって式 (4.6) の解は、

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right) \quad (4.9)$$

また、試料表面から窒素が溶け込む速度は単位面積当りに

$$J = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.10)$$

で与えられる。式 (4.9) を式 (4.10) へ代入すると、

$$J = \frac{C_s - C_0}{2(\pi t)^{1/2}} D^{1/2} \quad (4.11)$$

が得られる。反応開始後、時間 t までに表面から試料内部へ固溶した単位面積当りの窒素量は、式 (4.11) を時間 t について 0 から t まで積分して求められる。即ち、気相側から試料表面を通過して固相中へ供給される窒素量 M_{Total} は

$$M_{\text{Total}} = \int_0^t J \, dt$$

$$= \frac{(C_s - C_0) (D t)^{1/2}}{(\pi)^{1/2}} \quad (4.12)$$

となる。

これより、プラズマ窒化とアンモニアガス窒化とによる試料合金への窒素の供給量を比較すると、

$$\frac{M_{\text{Total}}^P}{M_{\text{Total}}^G} = \frac{(C_s^P - C_0)}{(C_s^G - C_0)} \quad (4.13)$$

となる。ここで、添え字 P, G はプラズマ窒化、アンモニアガス窒化による窒素量であることを示す。

550°C でプラズマ窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の C_s^P は本研究の化学分析から、1.73 wt%N (6.47 at%N) と求められた。

一方、アンモニアガス窒化の場合、試料の全表面で窒化反応が均一に行われなかった。即ち、図 4.1 (a) に示したような最大窒化層を示すところと、全く窒化されていないところとがあった。このために、窒素分析用試料を採取することができなかった。アンモニアガス窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の窒素料については、以下に示すように文献値を用いることにする。

本研究のアンモニアガス窒化の場合、試料の全表面で窒化反応が均一に行われなかった。即ち、図 4.1 (a) には、最大窒化層厚さを示す部分を示しているが、全く窒化層を形成していない部分も観察された。このために、窒素分析用試料を採取することができなかった。アンモニアガス窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の窒素料

については、以下に示すように文献値を用いることにする。

γ' -Fe₄N と平衡する Fe-9wt%Ni 合金中の C_s^G に関する研究はこれまでなされていない。しかし、Fe-18Cr-9Ni 合金の 600°C における Cr₂N と平衡する γ -Fe 相中の固溶窒素量が、0.1 wt%N [6] であること、700°C で Fe-12.54wt%Ni 合金中の NH₃-H₂ と平衡する窒素の固溶限が実験的に 0.513 wt% [25] と報告されていること、更に、Eckel と Cox [13] の報告を基に、ガス窒化 (NH₃ + H₂, NH₃ + N₂ を使用) の 550°C における固溶窒素濃度を 0.134 wt%N と求めた。従って、本研究のアンモニアガス窒化により形成された内部窒化層の表面固溶窒素濃度 C_s^G は、0.1 ~ 0.513 wt%N (0.3 ~ 1.99 at%N) と見積られる。

C_s^P , C_s^G 及び表 2.1 から求めた C_0 の値を式 (4.13) に代入すると、

$$\frac{M_{\text{Total}}^P}{M_{\text{Total}}^G} = 3.3 \sim 17$$

となる。即ち、アンモニアガス窒化がプラズマ窒化と同様の均一な窒化層を形成したとして、それぞれによる窒素の輸送量を比較すると、プラズマ窒化はアンモニアガス窒化よりも少なくとも 3.3 倍多く窒素を試料合金中へ供給したことになる。

一方、析出物を形成した窒素量 M_{Pre} は、内部窒化層の体積を v 、析出窒化物の体積比を f_{Pre} 、析出窒化物の密度を ρ 、及び析出窒化物の溶質原子に対する窒素の原子比を ν とすると、以下のように表わすことができる。

$$M_{\text{Pre}} = v f_{\text{Pre}} \rho \nu \quad (4.14)$$

本研究のプラズマ窒化では試料表面から窒化層先端まで CrN を、アンモニアガス窒化の場合内部窒化層中で Cr₂N を、それぞれ形成していた。従って、式 (4.14) の f_{Pre} , ρ , 及び ν は、

	f_{Pre}	ρ	ν
プラズマ窒化	0.266	5.90	1
ガス窒化	0.332	6.34	0.5

となる。

更に、図 4.7 から Fe-18Cr-9Ni 合金を 550℃ で 19 h プラズマ窒化したとすると、その窒化層の厚さ E^P と、同じく 550℃ で 19 h アンモニアガス窒化した内部窒化層の厚さ E^G は、

$$E_P \simeq E^G = 115 \mu\text{m}$$

とほぼ同程度であった。従って、式 (4.14) から両窒化法による析出物としての窒素量は、それぞれ

$$M_{\text{Pre}}^P = 1.81 \times 10^{-2}$$

$$M_{\text{Pre}}^G = 1.21 \times 10^{-2}$$

となり、気相から供給された窒素の中、析出物になった窒素量及び固溶窒素量について両窒化法を比較すると、

$$\frac{M_{\text{Pre}}^P}{M_{\text{Pre}}^G} = 1.5$$

$$\frac{M_N^P}{M_N^G} = 1.8 \sim 8.2$$

となる。即ち、プラズマ窒化とアンモニアガス窒化によって試料 Fe-18Cr-9Ni 合金中へ供給された窒素の中、析出物となった窒素量では、1.5 倍、固溶した窒素量では、1.8~8.2 倍プラズマによる方がアンモニアガスよりも窒素の供給量が多いことが明らかとなる。

以上の検討により、プラズマ窒化とアンモニアガス窒化を正確に同一温度で比較した本研究では、窒化層の成長速度は両者でほぼ等しいことが明らかとなった。従って、従来プラズマ窒化の大きな特徴と言われて来た窒化速度の促進 [26] は必ずしも正しくないと結論される。しかし、気相から固相への窒素の供給量を比較する

と、プラズマ窒化はアンモニアガス窒化よりも供給量が多いことが明らかになった。ここにプラズマによる窒素供給の促進が認められ、プラズマ窒化におけるプラズマの役割が明瞭となった。

4. まとめ

プラズマ窒化の反応機構及び得られる性質を明らかにするために、450~550℃ においてオーステナイト系の Fe-18Cr-9Ni 合金をプラズマ窒化し、更に、低温度域でアンモニアガス窒化することが困難であった高クロム鉄合金を、550℃ でアンモニアガス窒化する方法を新たに開発して、プラズマ窒化と比較検討した。主要な結果を以下に示す。

- (1) アンモニアガス窒化とプラズマ窒化によるそれぞれの窒化層の構造を以下のよう示した。
 - ①プラズマ窒化は外部窒化層を形成しないのに対して、アンモニアガス窒化は形成する。
 - ②プラズマ窒化は、窒化層先端まで窒化物 CrN を析出させながら、窒素が粒内拡散をして成長する。これに対して、アンモニアガス窒化の析出物は外部窒化層中で CrN、内部窒化層中で Cr_2N である。
- (2) EPMA によって窒化層断面における N, Cr, Ni, 及び Fe の濃度分布を分析し、Cr, Ni, 及び Fe がほぼ一定濃度を示すのに対して、窒素濃度は窒化層先端で急激に大きく減少する。EPMA 分析により Cr や Ni が未窒化層から窒化層へ濃化していないことが判った。
- (3) プラズマ窒化とアンモニアガス窒化による合金試料への窒素供給量について検討し、プラズマ窒化はアンモニアガス窒化よりも少なくとも 3.3 倍の窒素供給能力があることを示した。
- (4) プラズマ窒化の固溶窒素濃度を化学分析によって 1.37~1.73 wt%N (450~550℃) と求めた。従来知られているガス窒化による固溶窒素量の約 2~8 倍であることを示した。
- (5) 従来プラズマ窒化の特徴とされてきたプラズマによる窒化速度の促進は、同一

温度における窒化層の組織観察などから、本合金では認められず、窒化速度の観点からは、両窒化法による差異はほとんどないと判断された。しかし、窒化物と固溶窒素量は明らかに両窒化法で異なり、プラズマ窒化による窒素供給量がアンモニアガス窒化よりも多いことを明らかにした。ここにプラズマ窒化の特徴がある。

- (6) プラズマ窒化による窒化層の成長は放物線則に従い、金属中の窒素の拡散によって律速される。また、母相金属中の窒素の拡散係数 D_N は次式で示される。

$$D_N = 5.5 \times 10^{-6} \exp\{-[114 \pm 22 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})]/RT\} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

- (7) プラズマ窒化は、HV=1200 以上の硬さの窒化層を形成し、この値はアンモニアガス窒化での硬さよりも高いので耐摩耗性の向上が期待される。

参考文献

1. 桑原秀行: 未発表
2. 桑原秀行, 松岡裕明, 高田 潤, 富井洋一, 菊池潮美, 近藤文治: 日本国特許公報, 平2-118059号.
3. B.Billon and A.Hendry: Surface Engineering, 1(1985), 114.
4. 長谷川正義: ステンレス鋼便覧, (1976), 58, 85, 158, 427, 日刊工業新聞社, 東京.
5. H.Kuwahara, H.Matsuoka, J.Takada, Y.Tomii, S.Kikuchi, and T.Takayama: J. Materials Sci., 25(1990), 4120.
6. 土屋正行, 泉山昌夫, 今井勇之進: 日本金属学会誌, 29(1965), 427.
7. A.Fry: Stahl und Eisen, 43(1923), 1271.
8. 錦織清治: 電気製鋼, 10(1934), 305.
9. B.Mortimer, P.Grieverson and K.H.Jack: Scand. J. Metall. 1(1972), 203.
10. H.Miyamura, J.Takada, H.Kuwahara, and S.Kikuchi: J. Materials Sci., 21(1986), 2514.
11. J.Takada, Y.Oizumi, H.Miyamura, H.Kuwahara, and S.Kikuchi: Oxidation of Metals, 26(1986), 19.
12. J.Takada, Y.Oizumi, H.Miyamura, H.Kuwahara, S.Kikuchi, and I.Tamura: J. Materials Sci., 21(1986), 2493.
13. J.F.Eckel and T.B.Cox: J. Materials, 3(1968), 605.
14. F.N.Rhines: Trans. AIME, 137(1940), 246.
15. C.Wagner: Z.Electrochem., 63(1959), 772.
16. 浦尾亮三: 金属表面技術, 29(1978), 477.
17. H.Kuwahara, H.Matsuoka, J.Takada, Y.Tomii, S.Kikuchi, and I.Tamura: J. Materials Sci., 27(1992), 637.
18. M.F.Chung and Y.K.Lim: Script. Metall., 20(1986), 807.
19. 安丸尚樹: 日本金属学会誌, 50(1986), 362.
20. H.Kuwahara, J.Takada, and I.Tamura: Proceedings of the 7th Inter-

national Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, July 1985, Edited by C. J. Timmermans (International Union of Pure and Applied Chemistry, Eindhoven), (1985), 473.

21. H. Kuwahara, H. Matsuoka, J. Takada, S. Kikuchi, Y. Tomii, and I. Tamura: Oxidation of Metals, 36(1991), 143.
22. P. Grieveson and E. T. Turkdogan: Trans. AIME, 230(1964), 407.
23. M. Blanter: Zuh. Tech. Fiziki., 20(1950), 217.
24. 笛木和雄: 日本金属学会報, 14(1975), 125.
25. P. Rochegude and J. Foct: Proceedings of the International Conference organised by The Institute of Metals and The Societe Francaise de Metallurgie and held at Lille in France on May 18-20 1988. Edited by J. Foct and A. Hendry, (1989), 444.
26. H. Knüppel, K. Brotzmann, und F. Eberhard: Stahl und Eisen, 78(1958), 1871.

第5章 Fe-0.15C 合金のオーステナイト域におけるプラズマ浸炭

1. はじめに

浸炭技術は、今日なお鉄鋼材料の表面強化技術として極めて重要である。この浸炭技術分野における先端技術としてのプラズマ浸炭法は、今後ガス浸炭法や真空浸炭法以上に広く盛んに用いられると予想される。

前章でオーステナイト系鉄合金のプラズマ窒化挙動が、従来のガス窒化挙動と比較すると、固溶窒素量、析出物、更に強度の点で異なることを明らかにした。これらのことから、プラズマ浸炭の挙動もオーステナイトにおいてガス浸炭挙動とは異なると予想される。

これまでのプラズマ浸炭に関する研究では、プラズマ浸炭後にガス浸炭と同様に拡散処理を行った試料について、浸炭条件や浸炭層の機械的性質が検討議論されてきた。しかし、プラズマ浸炭の特徴を明らかにするためには、拡散処理を加えない状態を詳しく調べることが必要である。

そこで本研究では、浸炭の工業的重要性も考慮して、Fe-0.15C 合金 (JIS S15C 鋼に対応) を用いて、オーステナイト相領域でプラズマ浸炭を行なった試料について、組織観察と炭素濃度分布測定結果に基づいて速度論的検討を加えるとともに、プラズマ浸炭反応における反応種を議論し、プラズマ浸炭の特徴を明らかにする。また、硬さ測定結果より、プラズマ浸炭による著しい強度上昇を検討する。

2. 実験結果

2.1. 浸炭層の組織

Fe-0.15C 合金を 900°C で 40 min プラズマ浸炭後に氷水中へ急冷した試料断面の組織を図 5.1 に示す。(a) は浸炭層組織の全容を、(b) は試料表面近傍の組織をそれぞれ示す。

図 5.1 (a) において S は試料表面、F は浸炭層先端、そして E はプラズマ浸炭層の厚さを示す。F は後述する硬さ分布測定結果から求めた。得られた組織はマル

テンサイトと残留オーステナイト（以下、 γ_R 相と略す）の混合組織である。

浸炭材の組織は窒化材（例えば、図 3.1 参照）の組織と異なり、材料表面では白色のコントラスト（ γ_R 相とマルテンサイト（図 5.5 参照））を示すが、内部ではコントラストが次第に黒くなっている（徐々に低炭素マルテンサイトになっている）。このコントラストは存在する各相の腐食の程度が異なるために生じている。

図 5.1 (b) に示す試料表面近傍では γ_R 相が多量に混在するラスマルテンサイト組織を示している。この多量の γ_R 相が、後述する試料表面付近における硬さを低くしている。

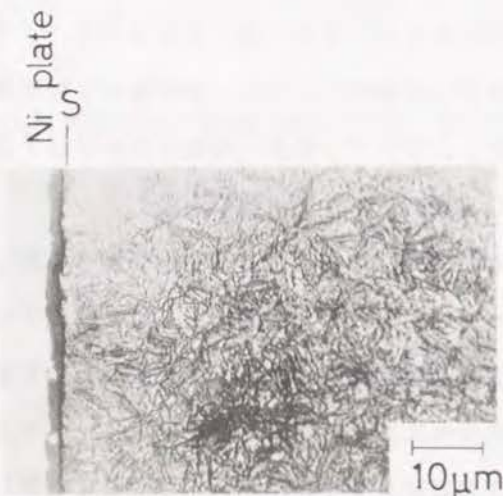
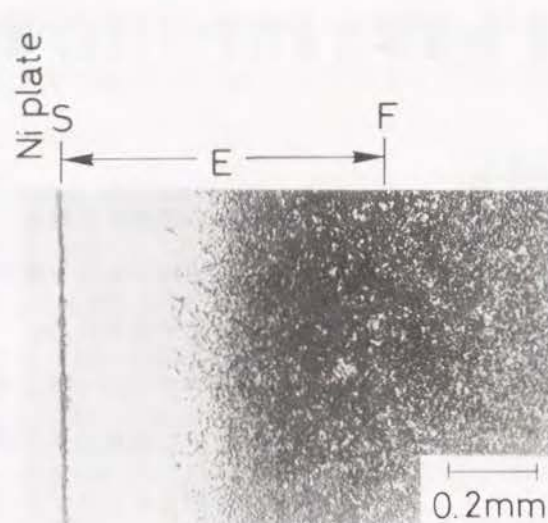


図 5.1 900℃ で 40 min プラズマ浸炭した Fe-0.15C 合金の浸炭層組織
(a) 浸炭層と母層の断面組織
(b) 浸炭層の試料表面近傍の組織

2.2. 浸炭層の硬さ

種々の条件でプラズマ浸炭した Fe-0.15C 合金の断面における硬さ分布を図 5.2 に示す。これらの硬さ分布に共通する特徴は、試料最表面よりも試料内部において最大硬さ HV=1000 以上を示すことである。各試料の未浸炭部における硬さは約

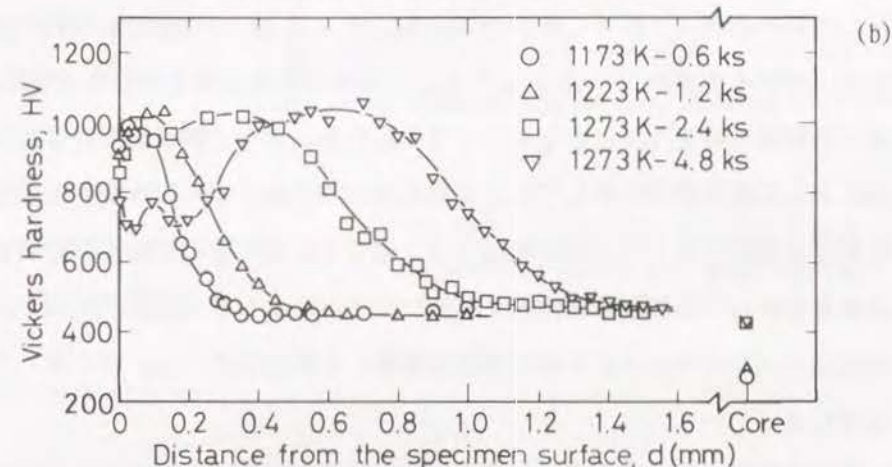
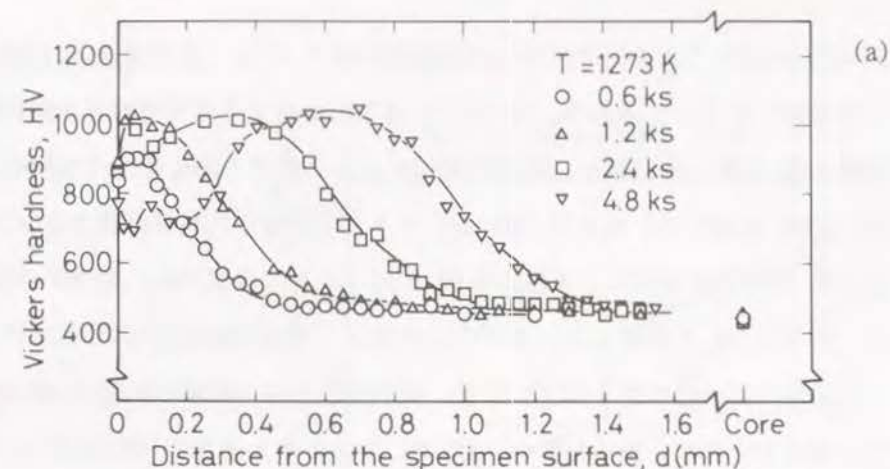


図 5.2 プラズマ浸炭焼入れ層断面の硬さ分布
(a) 1000℃ (1273 K) で種々の時間プラズマ浸炭後、急冷した試料断面の硬さ分布
(b) 900℃ (1173 K), 950℃ (1223 K), 及び 1000℃ (1273 K) でプラズマ浸炭後、急冷した試料断面の硬さ分布
(c) 1000℃ (1273 K) で 40 min (2.4 ks) プラズマ浸炭した Fe-0.15C 合金の浸炭層組織の試料表面から約 0.5 mm 付近の組織と測定荷重 200 g のピッカースの圧痕

HV=300~480 である。それぞれの浸炭層の厚さ E は、図 2.6 に示した方法（第 2 章参照）によって求めた。1000℃ で種々の時間プラズマ浸炭した試料断面の硬さ分布を図 5.2 (a) に示す。処理時間 10 min の試料を除く全ての試料の最大硬さは HV=1000 を越える。例えば、80 min プラズマ浸炭した試料の硬さ分布は、試料表面で約 HV=800 を示し、表面から約 0.05 mm までは低下し、約 HV=700 を示した後、約 0.1 mm の位置において再び試料表面と同等の硬さ HV=800 まで上昇する。これより内部へは硬さを低下した後、試料表面からの距離が約 0.3 mm の位置から再び硬さを上昇し、約 0.6 mm の位置において最大硬さ約 HV=1000 になる。その後、内部へ向かって徐々に硬さが減少し、約 1.4 mm の位置で未浸炭試料の硬さ分布と一致する硬さ約 HV=480 になる。このような複雑な硬さ分布は、炭素量と冷却速度との複雑な相乗作用によるものと考えられる。即ち、試料表面近傍はプラズマ浸炭によって炭素量が増加しているために γ_R 相の量が多くなり硬さは低くなる。試料内部は試料表面よりも炭素量は少ないので γ_R 相の量も少なくなり硬化するが、炭素量が少ないことから低炭素マルテンサイトになり硬さが低下する。このように、硬化因子（マルテンサイト中の固溶炭素量）と軟化因子（ γ_R 相の量）とが複雑に影響し合っている。

種々の温度及び時間でプラズマ浸炭した試料の硬さ分布を図 5.2 (b) に示す。図から浸炭層の厚さ E は処理温度が高くなるに従って、また処理時間が長くなるに従って大きくなることが判る。更に、処理時間 10 min を除いて、いずれの温度でプラズマ浸炭しても、最大硬さは HV=1000 を示し、その位置は試料表面ではなく試料内部である。このような HV=1000 の硬さは、通常の焼入れ組織で得られる最大硬さ HV=850 [1] を越えている。

図 5.2 (c) は、1000℃ で 40 min プラズマ浸炭した試料の表面から約 0.5 mm 内部の組織とピッカースの圧痕を示す。

図 5.1 及び図 5.2 から本研究のプラズマ浸炭条件、特に、 CH_4 分圧はプラズマの発生を容易にするために 266.6 Pa (2.0 Torr) と低圧力にしている。このような低い CH_4 分圧では従来のガス浸炭は不可能とされていた [2]。後述するようにこの点においてもプラズマ特徴があることが判る。

2.3. 浸炭層の成長速度

硬さ分布から求めたプラズマ浸炭層の厚さの 2 乗 E^2 とプラズマ浸炭時間 t との関係を、900℃、950℃、及び 1000℃ について図 5.3 に示す。各浸炭温度において、 E^2 と t との間に直線関係が認められる。即ち、プラズマ浸炭層の成長は放物線則に従い、拡散が支配していることを示している。それぞれの直線は次式のよ

$$E^2 = K_p \cdot t \quad (5.1)$$

ここで、 K_p はプラズマ浸炭層の成長速度定数を表わしている。図から求めた成長速度定数 K_p を以下に示す。

900℃	950℃	1000℃
$2.36 \times 10^{-4} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$3.00 \times 10^{-4} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$4.09 \times 10^{-4} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

K_p は温度上昇とともに増加することがわかる。 K_p の温度依存性を図 5.4 に示す。図より K_p は次のように表わすことができる。

$$K_p = 1.08 \times 10^{-4} \times \exp[-82.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) / RT] \quad (\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (5.2)$$

本研究で求めた K_p に対する活性化エネルギー 82.2 kJ/mol (19.9 kcal/mol) は、Staines らが純鉄のプラズマ浸炭で求めた値 179.1 kJ/mol (32.8 kcal/mol) [3] の約 1/2 程度である。浸炭層の浸透の活性化エネルギーにこのような大きな差を生

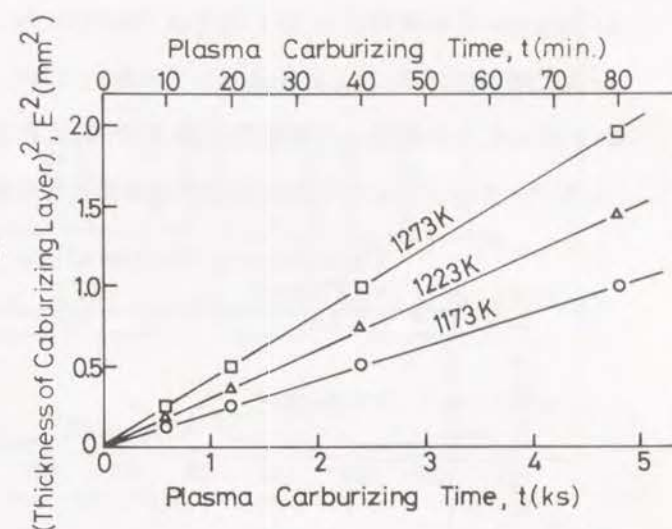


図 5.3 900℃ (1173 K), 950℃ (1223 K), 及び 1000℃ (1273 K) でプラズマ浸炭後急冷した Fe-0.15C 合金の浸炭層厚さの平方と浸炭時間の関係

じた原因は現在のところ不明であるが、以下のような可能性が考えられる。

- ① Staines らの使用した CH_4 分圧は 50~125 Pa (0.38~0.94 Torr) で、本研究で用いている CH_4 分圧よりも更に低いために、炭素の供給量が小さい。
- ② Staines らの使用した放電電圧が 635~710 V と本研究よりも高く、後述するスパッタリングによる脱炭反応が本研究よりも激しく生じた。

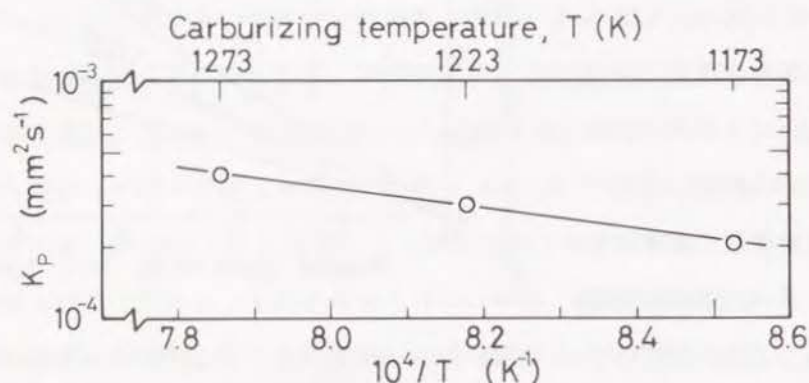


図 5.4 浸炭層の浸透の速度定数 K_p の温度依存性

2.4. 浸炭層の X 線回折

900℃、950℃ 及び 1000℃ の各温度で 80 min プラズマ浸炭した試料について冷却時に形成した表面酸化層を除去 ($1\mu\text{m}$ 以内) した後、X 線回折を行った結果を図 5.5 に示す。図よりいずれのプラズマ浸炭条件でも 2 相のみが存在することが判る。即ち、プラズマ浸炭焼入れによって得られる相は、マルテンサイト及び γ_R 相である。この結果は、プラズマ浸炭によって気相中から試料中へ侵入した炭素は全て固溶炭素として存在することを示し、組織観察 (図 5.1) に示したようにセメントタイトの析出が認められない結果と一致している。急冷しても γ_R 相が残留する炭素量は、オーステナイト化温度と炭素量の関係から 0.3wt%C 以上であることが報告されている [4]。従って、本研究で得られたプラズマ浸炭層の炭素量は 0.3wt%C 以上の炭素量を含むことが示唆される。また、図 5.2 に示したように試料表面での硬さが試料内部の硬さ (ここでは、 $\text{HV}=700\sim 800$ の部分を指している) よりも低いのはマルテンサイトとともに存在する γ_R 相によるものであることが判る。

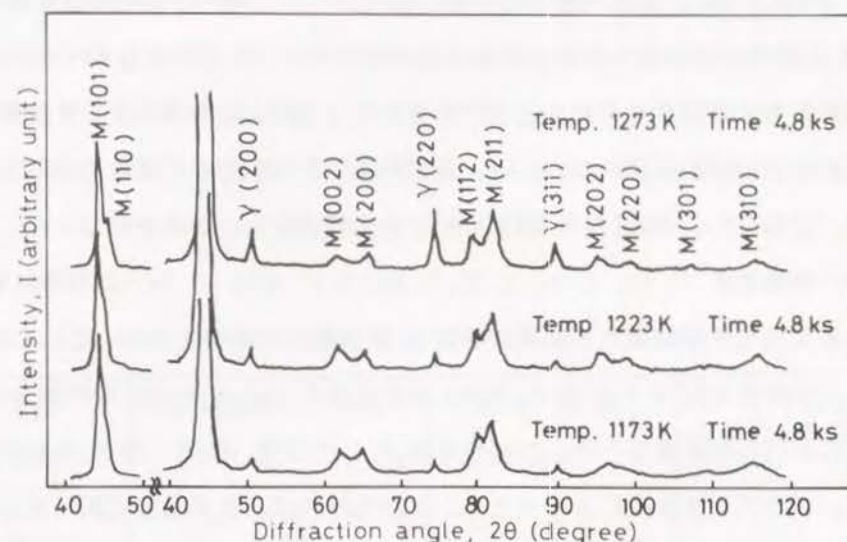


図 5.5 900℃ (1173 K)、950℃ (1223 K)、及び 1000℃ (1273 K) で 80 min (4.8 ks) プラズマ浸炭した Fe-0.15C 合金の X 線回折図

2.5. 浸炭層の EPMA による炭素濃度分析

プラズマ浸炭した試料

の断面における炭素の濃度分布を EPMA によって分析した結果の代表例として、900℃ で 40 min プラズマ浸炭した場合を図 5.6 に示す。炭素濃度は、表面よりも表面から少し内部側 (約 0.08 mm) で最大値を示している。また、炭素濃度がほぼ一定値を示す位置の表面からの距離は 0.65 mm である。この値は硬さ分布から求めたプラズマ浸炭層

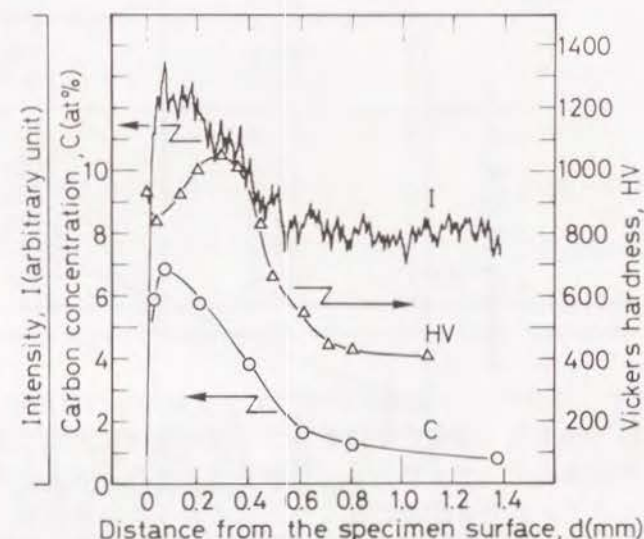


図 5.6 900℃ で 40 min プラズマ浸炭後、急冷した Fe-0.15C 合金の断面における炭素の EPMA による濃度分布、図中には硬さの分布も示す。
I: 炭素の特性 X 線の強度, C: I から求めた炭素濃度, HV: ビッカース硬さ

の厚さ $E=0.7\text{ mm}$ とほぼ一致している。このように、試料表面近傍の炭素濃度分布は、図 5.2 に示した硬さ分布の表面近傍のプロファイルと相似しているのに対して、最大硬さを示す表面からの位置と EPMA 分析による最大炭素濃度を示す位置とは異なっている。後者の原因については、現在不明であり、今後の課題である。

次に、EPMA による炭素の X 線強度から炭素濃度分布の評価を行なった。まず、5 種類の炭素濃度 (0.69, 3.16, 3.37, 3.86, 5.17 at%) の Fe-C 標準試料を用いて炭素濃度 (化学分析値) と炭素の特性 X 線強度との関係を求め、これを検量線とした。その結果を図 5.7 に示す。EPMA 分析の結果と図 5.6 から浸炭層のいくつかの位置における炭素濃度を求めた結果を表 5.1 に示す。後述 (第 6 章参照) するように、プラズマ浸炭中にスパッタリングがなければ、炭素濃度は試料表面において最大値を示すと考えられるので、試料断面における最大炭素濃度を試料表面における炭素濃度とした。また、表 5.1 には Fe-C 系における炭素の固溶限も併せて示す。プラズマ浸炭した試料の試料表面の炭素濃度が Fe-C 系における各浸炭温度での炭素固溶限よりも大きな値を示している。

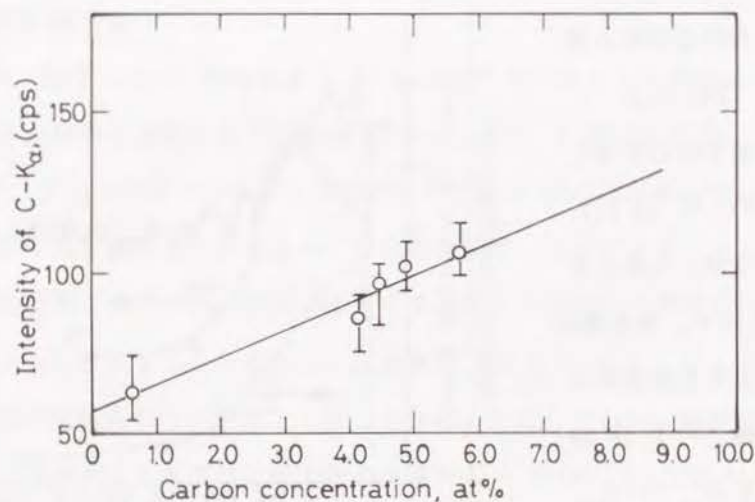


図 5.7 EPMA 分析における炭素の特性 X 線強度と炭素濃度との関係 (検量線)

3. 考察

3.1. プラズマ浸炭によるスーパーハードネス

鉄合金のマルテンサイトの硬さは合金元素の種類やその量に依存せず、ほぼ炭素

量によってのみ決まり [1], その最大硬さは $HV=1050$ に達する。しかし、焼入れ組織はマルテンサイトと γ_R 相から構成されているので、その最大硬さは $HV=850 \sim 900$ にとどまる [1]。図 5.2 においてプラズマ浸炭層中の $HV=850$ 以上の部分は、通常得られる焼入れ組織の硬さを越えているので、本研究では $HV=850$ 以上の硬さをスーパーハードネスと呼ぶことにする [脚注 5・1 参照]。900℃ で 40 min

表 5.1 プラズマ浸炭した試料断面における炭素濃度分布

浸炭温度 ℃ 時間 min	試料表面からの距離 d, (μm)	炭 素 濃 度 C, (at%)	Fe-C 平衡状態図 における炭素固溶 限 C_e , (at%)
900 ℃ (1173 K) 80 min (4.8 ks)	0	7.25	5.63
	100	6.30	
	200	5.40	
	300	4.50	
	400	3.60	
	500	2.70	
950 ℃ (1223 K) 80 min (4.8 ks)	0	8.30	6.38
	100	7.45	
	200	6.60	
	300	5.80	
	400	4.95	
	500	4.13	
1000 ℃ (1273 K) 80 min (4.8 ks)	0	8.75	6.88
	100	8.00	
	200	7.30	
	300	6.60	
	400	5.90	
	500	5.15	

【脚注 5・1】

0.92 at% 以上の炭素を含む鋼または鉄合金を γ 相から急冷するとマルテンサイトを得ると同時に γ_R 相が残る。炭素量が多いほど γ_R 量も多くなる。工業的にはサブゼロ処理 (液体窒素などの冷媒中へ焼き入れる操作) を行なって、 γ_R 相をマルテンサイト化する。しかし、炭素量が多くなると、サブゼロ処理を行っても γ_R 相が全てマルテンサイトに変態しない。もし、焼入れによって残った γ_R 相が全てマルテンサイトに変態すると仮定すれば、その硬さは、5.35 at% C を含む鋼で $HV=1050$ 程度になると見積られている [5]。これに対して、本研究のプラズマ浸炭後の冷却方法は氷水中への焼入れであり、サブゼロ処理は行わずに室温で硬さを測定した。このような本研究の硬さは焼入れ組織の最高硬さ $HV=850$ に対して著しく硬いことから、本研究では $HV=850$ 以上の硬さをスーパーハードネスと呼ぶ。

プラズマ浸炭した試料の硬さ分布と炭素濃度分布を併せて図 5.6 に示したように、最大硬さ HV=1000 を示す位置（表面からの距離：約 300 μm ）は、最大炭素濃度を示す位置（表面からの距離：約 70 μm ）と異なり、より内部で最大値を示している。硬さは主として炭素量と冷却速度に依存することが知られており、HV=1000 に達するスーパーハードネスは、プラズマ浸炭による侵入固溶した炭素以外の影響によるものと推測される。

プラズマ浸炭時にメタンと水素ガスの混合ガスを使用しているため、本研究で得られたスーパーハードネスは、水素が侵入拡散したことに起因する可能性がある[7]。しかし、混合ガスである H_2 としての水素であるか、浸炭ガス CH_4 の電離によって得られる水素であるかなど、その詳細は不明である。

3.2. プラズマ浸炭における反応種

プラズマ浸炭反応を制御する因子には、試料温度や浸炭時間などがある。また、プラズマ中の反応種の種類や量によって試料表面に吸着する炭素量が異なり、その結果、試料中へ侵入固溶する炭素量に影響を及ぼす。従って、プラズマ中の反応種の制御は、プラズマ浸炭反応では更に重要な制御因子である。そこで、本研究のプラズマ浸炭反応における反応種について以下に検討する。

プラズマ浸炭中の放電電流は本来炭素輸送量を表わしているが、次に述べる理由から放電電流には他の因子が多く含まれている。即ち、後述するスパッタリング作用（第 6 章 参照）による二次電流の寄与があること、本研究で用いたガスが混合ガスであること（ CH_4 及び H_2 を使用している）、電離したイオン種が一価のイオンとは限らないこと、更に試料温度が高いので熱電子放出を考慮する必要があることなどのために、放電電流は必ずしも 1 対 1 で炭素の気相から固相への輸送量とは言えない。しかし、プラズマ浸炭時の全圧力が 333.25 Pa (2.5 Torr) と高く、中性ガスとの衝突頻度が高いことなどから、上記二次電流や熱電子の寄与は少ないと考えられるので、放電電流を炭素の気相から固相への輸送量としても殆ど問題ないと考えられる。従って、本研究のプラズマ浸炭の場合、試料へ流れた放電電流から試料へ輸送された炭素量を以下のようにして求めることにする。

放電電流密度は陰極の場所によらず一定とすると、試料へ流れる電流は試料表面積 (20.2 cm^2) と全陰極表面積 (252.0 cm^2) との比から求めることができる。即ち、本研究での放電電流は 0.3 A であったので、

$$0.3 \text{ (A)} \times \frac{20.2 \text{ (cm}^2\text{)}}{252.0 \text{ (cm}^2\text{)}} = 2.4 \times 10^{-2} \text{ (A)} \quad (5.3)$$

が、試料に到達したイオンの量である。本研究での最高試料温度は 1000°C であるが、この温度 T における熱電子電流密度 J は、仕事関数を ϕ 、電子の電荷を e、ボルツマン定数を k ($1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$)、Dushman 定数を A とすると、

$$J = A T^2 \exp(-e \phi / k T)$$

から求められる。 $\phi = 3.91 \sim 4.7 \text{ V}$ であり、 $A = 0.26 \times 10^6 \text{ A / m}^2 \text{ deg}^2$ [6] であるので、熱電子電流密度 J は $2.1 \times 10^{-13} \text{ A / m}^2$ と極めて小さく無視できる。従って、放電電流はイオンの移動量を表すイオン電流と做せるので、導入したメタンガスと水素ガスは H^+ 、 CH_4^+ などの一価のイオンに電離し、更にそれぞれの量は導入したガス圧力に比例すると仮定すると、試料へ流れた電流の中、 CH_4^+ によるイオン電流は

$$2.4 \times 10^{-2} \text{ (A)} \times \frac{2 \text{ (Torr)}}{2.5 \text{ (Torr)}} = 1.9 \times 10^{-2} \text{ (A)} \quad (5.4)$$

と評価される。従って、40 min プラズマ浸炭すると試料へ輸送された CH_4 中の炭素量は

$$\frac{1.9 \times 10^{-2} \times 40 \times 60}{96500} = 4.73 \times 10^{-4} \text{ (mol)} \quad (5.5)$$

と求められる。浸炭層の密度を 7.86 g/cm^3 とし、硬さ分布から求めた浸炭層の厚さ（図 5.6 参照）を用いて、プラズマ浸炭によって得られる浸炭層中の炭素濃度増加分を求めることができる。これを Q_{ION} と表わすことにする。

一方、本研究のプラズマ浸炭のように試料表面から侵入拡散して均質な相を形成する場合、侵入した炭素量は、第4章3.3で述べたように式(4.6)～(4.12)によって求められる[8]。そこで、プラズマ浸炭層の炭素濃度をEPMA分析した結果から式(4.12)によって浸炭層中の炭素濃度増加分を求め、これを Q_{EPMA} と表わすことにする。

ここで、 Q_{ION} と Q_{EPMA} とを比較すると、浸炭層中の試料への炭素の侵入量の内プラズマ中のイオンによる寄与を推定することが可能となる。式(4.12)における炭素の拡散係数 D として文献値[9]を用いて、イオンによる炭素の侵入量と分析から求めた炭素の侵入量との比を表5.2に示す。

この結果から次のことが明らかとなる。浸炭温度の上昇とともに Q_{ION}/Q_{EPMA} が減少することは、試料温度が高くなるほどイオン以外の電氣的に中性な種、即ち、プラズマによって励起された C_1H_3 (第6章参照)も浸炭反応に寄与していることを示している。従って、プラズマを用いた表面改質反応においてプラズマの果たす役割は、単にイオンと試料との直接反応だけでなく、化学的に活性な反応種を生み出して反応を促進することである。このため、ガス浸炭法では浸炭不可能な933 Pa(7 Torr)以下の CH_4 分圧[2]でも、プラズマ浸炭法では浸炭が可能になる。低圧の炭化水素系のガスをプラズマ化することで容易に浸炭できるので省資源型の浸炭法であることから今後ますます工業的に広く用いられることになろう。

表 5.2 直流電流値及び EPMA 分析値とから求めた浸炭層中の平均炭素濃度

	浸炭温度, (°C)		
	900	950	1000
Q_{ION}	0.0547	0.0460	0.0405
Q_{EPMA}	1.118	1.646	2.163
Q_{ION}/Q_{EPMA}	0.049	0.028	0.019

Q_{ION} は放電電流から求めたプラズマ浸炭層中の炭素の増加量,
 Q_{EPMA} は炭素の拡散係数として従来報告されている値[8]を用いて EPMA 分析の結果から計算によって求めた炭素の増加量,
 をそれぞれ表わしている。

4. まとめ

CH_4-H_2 混合ガスプラズマ中で 900°C から 1000°C において Fe-0.15C 合金試料のプラズマ浸炭を行い、プラズマ浸炭の反応速度、反応機構及びプラズマ浸炭によって得られる特性について検討した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

- (1) ガス浸炭では不可能であった低いメタン分圧でもガスをプラズマ化することによって浸炭ができることを確認した。
- (2) 従来の焼入れ組織では得られなかったスーパーハードネス HV=1000 を得た。これより、耐摩耗性の向上、疲労強度の向上が期待される。
- (3) プラズマ浸炭反応において、試料温度の上昇とともにイオン以外にも励起種が浸炭反応に寄与する割合が増す。

参考文献

1. G.Krauss: Steels: Heat Treatment and Processing Principles, (1989), ASM International, Materials Park, Ohio.
2. H.J.Grabke: Metall. Trans., 1(1970), 2972.
3. A.M.Staines, T.Bell, and H.W.Bergmann: Proceedings of the 3rd International Conference of Heat Treatment, London, May 1983. Edited by R.Priestner (The Metals Society, London), (1983), 48.1.
4. G.R.Speich and W.C.Leslie: Met. Trans., 3(1972), 1043.
5. E.C.Bain and H.W.Paxton: Alloying Elements in Steel, 2nd ed., (1961), ASM, Metals Park, Ohio.
6. 電気学会編: 放電ハンドブック, (1984), 112. オーム社, 東京.
7. 桑原秀行, 富井洋一, 高田 潤: 粉体および粉末冶金, 39(1992), 322.
8. 笛木和雄: 日本金属学会報, 14(1975), 125.
9. R.B.McLellan: Proceedings of the International symposium on metallurgical chemistry - Applications in ferrous metallurgy, held in the University of Sheffield, 19th-21st July, 1971. The Iron and Steel Institute, (1973), 337. London.

第6章 低温プラズマを用いた表面改質反応におけるプラズマの役割

1. はじめに

合金のプラズマ窒化法が開発されて以来現在まで, プラズマ窒化の一つの利点として, 処理時間の短縮が挙げられてきた。例えば, Knüppel [1] らは, プラズマによる窒化速度がガスによる窒化速度よりも早く, その結果窒化処理時間が短縮できることを報告した。本研究の初期の目的は, このプラズマによる窒化速度の促進効果を種々の鉄系合金について検討し, 促進効果に対するプラズマの役割を解明することであった。

しかし, 本研究の第4章で示したように, Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化による窒化層の成長速度(窒化速度と考えて良い)がアンモニアガス窒化の成長速度とほぼ等しく, プラズマが窒化速度を促進すると単純に断定し得ないことを実験的に初めて明らかにした。この結果は, 窒化速度の観点からプラズマ窒化におけるプラズマの役割を議論することが必ずしも適切でないことを示唆している。

一方, 本研究においてプラズマ窒化は, 窒化速度以外の点で, アンモニアガス窒化と異なる挙動を示すことを明らかにした。そこで本章では, これらの結果に基づいてプラズマ窒化とガス窒化の本質的な相違点を明確にした上で, プラズマ窒化におけるプラズマの役割を解明する。このために本節では, 前章までに得られた結果を整理し, プラズマ窒化におけるプラズマの役割について現時点での考え方を明らかにした後, 詳細な議論を行なうために必要な実験を示す。

まず, オーステナイト系 Fe-18Cr-9Ni 合金でのプラズマ窒化の特徴を以下に整理して示す。

- ① ガス窒化で形成される外部窒化層がプラズマ窒化では形成されない。
- ② 合金試料表面での固溶窒素濃度は, プラズマ窒化の方がガス窒化に比べて著しく高い。
- ③ 窒化層内の析出物は, ガス窒化では試料表面近傍で CrN, 内部で Cr₂N であるのに対して, プラズマ窒化では試料表面から窒化層先端まで CrN である。

④ ガス窒化において窒化するのに必要な前処理がプラズマ窒化では不必要である。

ここで、①の特徴に関しては後述する。Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化では、①の状況の下において窒化が進行するので、合金試料はプラズマと直接反応することになり、②及び③の結果がもたらされと考えられる。これらは、プラズマの顕著な効果と位置づけられる。

このように合金のプラズマ窒化では、少なくとも組織的に二種類の状況が存在する。即ち、外部窒化層が形成される場合と、形成されない場合である。従って、プラズマの役割は、これらの状況により異なることが考えられる。前者では、プラズマは合金と直接反応せず、外部窒化層への影響を考える必要がある。他方、後者では、プラズマは合金と直接作用することを議論しなければならない。従来のプラズマ窒化の研究はフェライト系合金を扱っていたので、プラズマの合金に対する間接的な影響が論じられ、直接的な影響については未知であった。しかし、本研究でのオーステナイト系合金において、上記②と③で示される直接的影響が明らかに認められた。

純鉄や溶質濃度の低いフェライト系鉄合金のプラズマ窒化では、アンモニアガス窒化の場合 [2] と同様、試料表面に外部窒化層が形成される。従って、これらの合金では外部窒化層の形成という点において、両窒化法の相違は認められず、プラズマの影響は見掛け上ないよう考えられる。しかし、この外部窒化層の成長速度に対しプラズマが影響するであろうことが推察される。この点についての研究は現在までにいくつか報告されているが [3, 4]、成分を制御した二元系合金についての報告はなく、その詳細は不明である。従って、本研究で用いたフェライト系合金において外部窒化層の成長速度に対するプラズマの効果を明らかにするための実験が必要である。

ところで、プラズマ窒化においてプラズマ中の各種イオンが試料表面に衝突し、表面の原子をプラズマ中へ叩き出すスパッタリング現象が起こっていることが予想される。しかし、これを実験的に確認し、それがプラズマ窒化に及ぼす影響について検討した報告はない。そこで、本章ではフェライト系合金及びオーステナイト系

合金の両者について、プラズマ窒化中にスパッタリングが起こっているか否かを確認する実験を行なう。純鉄とフェライト系の Fe-Cr 合金については、外部窒化層の成長速度に注目し、プラズマ法とアンモニアガス法とで比較し、プラズマ窒化中のスパッタリング効果を検討する。オーステナイト系 Fe-18Cr-9Ni 合金については、プラズマ窒化中にスパッタリングにより飛散した物質を、合金試料近傍に配置した Si 上に捕集し、これを同定することによって、スパッタリング効果を検討する。これらを本章の第一の目的とする。

次に、Fe-18Cr-9Ni 合金での外部窒化層の形成が認められない場合に見られるプラズマと合金との直接的な効果について検討する。プラズマ中のイオンや各種の励起種は高いエネルギーを持っており、これらが合金と直接接触する状況下では、アンモニアガス窒化とは異なる窒化挙動（上記の②と③）が認められた。本章の第二の目的は、このようなプラズマ中の高いエネルギー状態の各種原子やイオンを検出する実験を分光法を用いて行なって、これらの原子やイオンの窒化に対する働きを検討する。

第三に、本研究の Fe-18Cr-9Ni 合金などの高 Cr 合金におけるプラズマ窒化では、アンモニアガス窒化で必要とした前処理を行なわなくても、均一な窒化が可能であること（上記④）も大きな特徴である。即ち、合金試料表面上の Cr の酸化物被膜をガス窒化では酸による前処理で除去している。プラズマ窒化では、プラズマの効果によってこの前処理を省略できる。本章では、このプラズマの効果についても検討する。

第四に、このようなプラズマ窒化におけるプラズマの効果が、プラズマ浸炭についても同様に期待されるかどうかについて検討する。

要するに、本章では、プラズマ窒化におけるプラズマの役割として、プラズマ中の各種イオンによる合金表面へのスパッタリング効果と、高いエネルギーを持つプラズマ中のイオンや原子が合金試料表面と直接反応する効果の二つがあるとの立場に立って、フェライト系及びオーステナイト系鉄合金のプラズマ窒化を統一的に理解することを試みる。更に、プラズマの二つの役割に基づいて、プラズマ窒化とプラズマ浸炭の機構を総合的に説明することを試みる。このような観点からプラズマ

処理を議論することは従来全く行なわれていなかったが、本研究でオーステナイト系合金の窒化を検討したことにより、初めて可能となった。

2. 実験結果

2.1. スパッタリングの効果

2.1.1. 純鉄

550℃において純鉄を9hアンモニアガス窒化した窒化層組織と25hプラズマ窒化した窒化層組織を図6.1(a)及び図6.1(b)にそれぞれ示す。図から判るよ

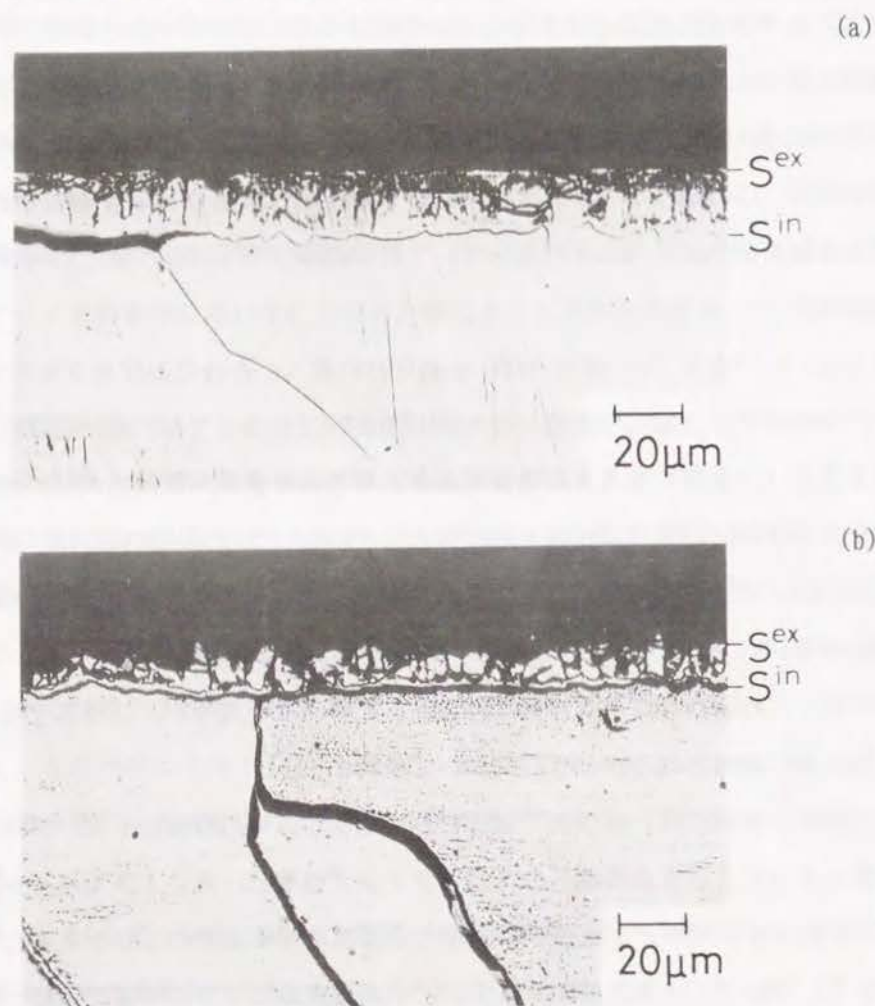


図 6.1 純鉄の窒化層組織に及ぼす窒化方法の違い
(a) 550℃で9hアンモニアガス窒化した純鉄
(b) 550℃で25hプラズマ窒化した純鉄

うにアンモニアガス窒化による外部窒化層の厚さは約22μmであるのに対して、同じ温度550℃で25hプラズマ窒化によって形成した外部窒化層の厚さは約10μmで、アンモニアガス窒化の約1/2の厚さになっている。また、アンモニアガス窒化した外部窒化層表面は、プラズマ窒化した表面よりも滑らかである。このように窒化方法によって外部窒化層の厚さや表面の状態に差を生じたのは、プラズマ窒化によって形成された鉄窒化物が、プラズマ中のイオンの試料表面への衝突によるスパッタリングによって削られたためと推測される。

2.1.2. Fe-Cr 合金

550℃において9hのアンモニアガス窒化したFe-19Cr合金のX線回折結果を図6.2(a)に、9hプラズマ窒化したX線回折結果を図6.2(b)にそれぞれ示す。図からアンモニアガスによる窒化処理を行なっても、Fe-19Cr合金は全く窒化

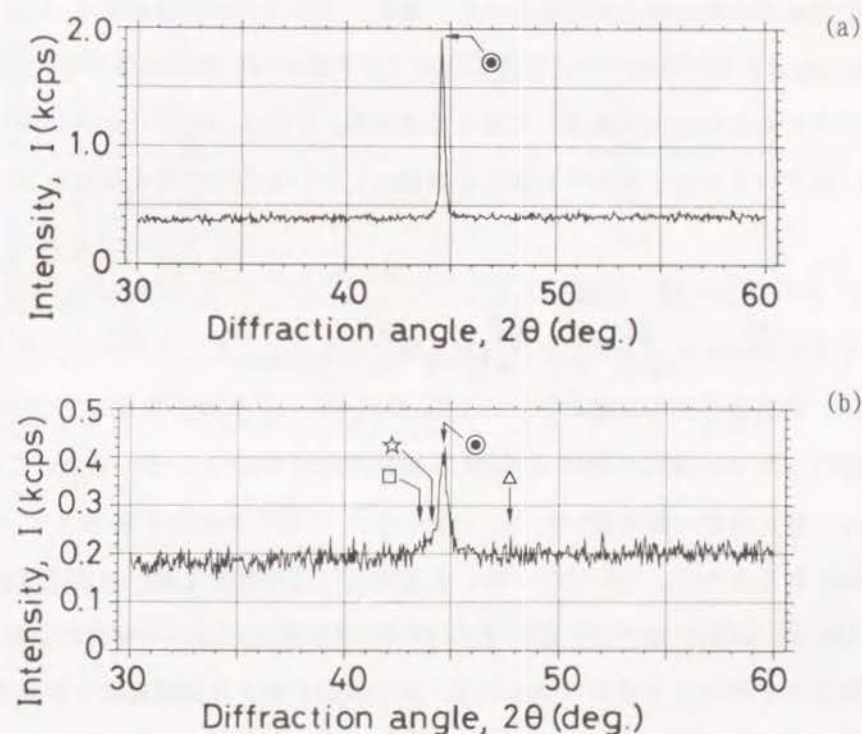


図 6.2 窒化層形成に及ぼす窒化方法の違い
(a) 550℃で9hアンモニアガス窒化したFe-19Cr合金のX線回折結果
(b) 550℃で9hプラズマ窒化したFe-19Cr合金のX線回折結果
△; γ -Fe, ☆; ϵ -Fe₂₋₃N, □; CrN, ◎; α -Fe 相

が進行していないことが明らかとなった。他方、プラズマ窒化処理を行なった場合には、 ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, 及び CrN 相の形成が認められた。即ち、アンモニアガスでは Fe-19Cr 合金のような高クロム合金の窒化は不可能であるのに対して、プラズマでは窒化が進行することが明確となった。

アンモニアガス窒化では鉄を触媒として NH₃ (圧力 0.1 MPa (760 Torr)) の解離反応が進行して N を形成し、窒化が進行する。しかし、低温低圧の N₂ と H₂ の混合ガス (全圧力 0.3 kPa (2 Torr)) では鉄合金と反応する N を形成しない。プラズマ窒化ではこのような低圧の N₂ と H₂ の混合ガスを用いて、アンモニアガス窒化では窒化困難な Fe-19Cr 合金でも容易に窒化している。このことは、以下のようなプロセスによってプラズマ窒化反応が進むことを予測させる。

プラズマ中で N₂ と H₂ とが反応して NH₃ を合成して窒化反応を進めるよりも、N₂ がプラズマ中でイオン化され N₂⁺ となり、陰極に配置されている合金をスパッタして合金表面の酸化物被膜を除去する。更に、プラズマ中に生成する N₁ 時 など (詳細は後述する) の窒化反応を進行させる反応種が N₂⁺ のスパッタリングによって活性化された試料表面に吸着して窒化を進める。このスパッタリング作用と反応種とが、高クロム合金であっても窒化を容易にしているものと考えられる。

2.1.3. Fe-18Cr-9Ni 合金

プラズマ窒化のスパッタリング作用を調べるために、オーステナイト系 Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化を <100>Si 単結晶の上に試料を配置して行った。プラズマ窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の X 線回折結果を図 6.3 に、また、この時 Fe-18Cr-9Ni 合金の側に置いた Si の窒化後の X 線回折結果を図 6.4 に示す。図 6.3 から判るように、Fe-18Cr-9Ni 合金表面には外部窒化層の形成は認められない。しかし、試料合金の側に置いた <100>Si 単結晶上には γ' -Fe₄N が存在することが判る。この Si 上の γ' -Fe₄N は、以下のいずれかの過程により形成されたものと考えられる。

- (a) Fe-18Cr-9Ni 合金表面上で形成された鉄窒化物 (γ' -Fe₄N と推定される) がスパッタされて Si 表面上に堆積した。

- (b) Fe-18Cr-9Ni 合金表面上で形成された鉄窒化物の Fe がスパッタされて Si 表面上に堆積し、これが窒化されて γ' -Fe₄N となった。

- (c) 上記 (b) において気相中で Fe が γ' -Fe₄N となって Si 表面上に堆積した。

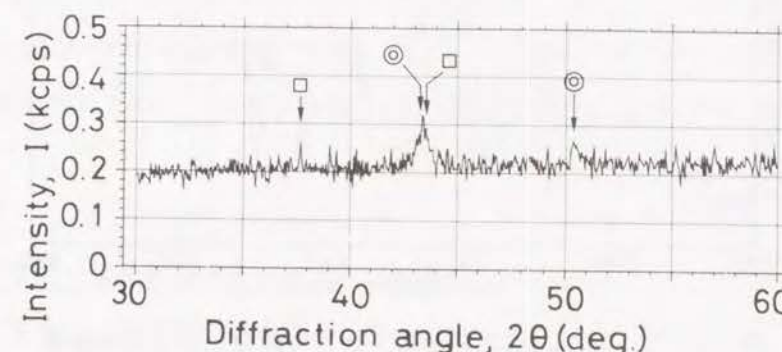


図 6.3 <100>Si 基板上に配置して 550 °C で 41 h プラズマ窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の X 線回折図
□; CrN, ⊙; γ' -Fe 相

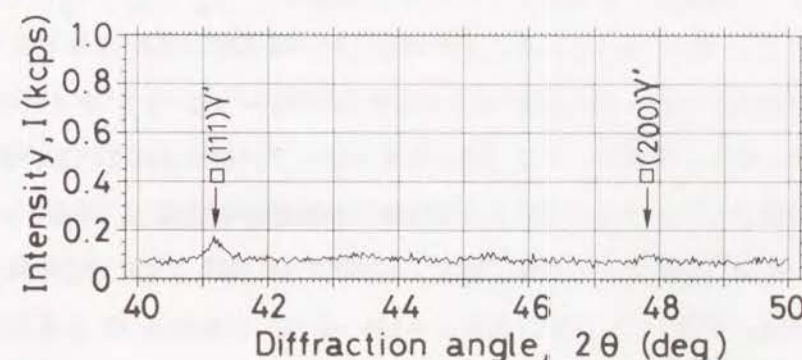


図 6.4 Fe-18Cr-9Ni 合金を 550 °C で 41 h プラズマ窒化中に <100>Si 上に堆積した物質の X 線回折図
□; γ' -Fe₄N,

2.2. プラズマ窒化の発光分光分析

試料温度 550 °C において放電電圧 350 V, 放電電流 0.28 A, 窒素ガス圧 37.24 Pa (0.4 Torr), 及び水素ガス圧 186.20 Pa (1.4 Torr) の条件で Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化中の試料表面のグローを発光分光分析した結果を図 6.5 に示す。分光分析は波長 260~560 nm で行なった。

図からプラズマ窒化用ガスとして導入した窒素及び水素の混合ガスは、直流グロ

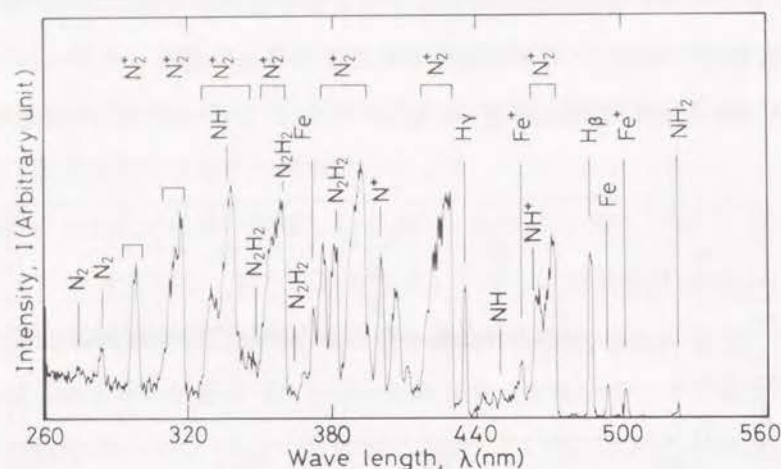


図 6.5 N_2 と H_2 の混合ガスプラズマの発光分光分析結果
Fe-18Cr-9Ni 合金を 550℃ で窒化中に測定

一放電によって電離し、窒素原子イオン N^+ 、水素原子 (H_β , H_γ , H_δ) [5] 及び窒素分子イオン N_2^+ になっていることが判る [6]。例えば、波長 $\lambda = 486.1$ nm のピークは水素原子 (H_β) を、波長 $\lambda = 434.0$ nm のピークは (H_γ) をそれぞれ示している。その他多くの窒素イオン (N_2^+) を示すピークが検出されている。また、窒素と水素の混合ガスがプラズマによってイオンや励起種を合成し、波長 $\lambda = 462.8$ nm にイオン NH^+ を示すピークを、波長 $\lambda = 380.7$ nm, 364.2 nm, 及び 349.2 nm に励起種 N_2H_2 を示すピークを、波長 $\lambda = 336$ nm [6] に励起種 NH をそれぞれ検出している。励起された分子 N_2 も随所に検出している。更に、波長 $\lambda = 458.4$ nm 及び 501.8 nm のピークは Fe^+ を示している。他方、Ni や Cr の中性原子やイオンは全く観察されなかったことは注目される。

ここで、検出された鉄イオンが、Fe-18Cr-9Ni 合金からスパッタされた Fe^+ であるか、あるいは Fe-18Cr-9Ni 合金表面上に形成された鉄窒化物からスパッタされた Fe^+ であるかについて言及する。Fe-18Cr-9Ni 合金を 19 h アンモニアガス窒化すると、外部窒化層 $\gamma'-Fe_4N$ を形成する (図 4.1 参照)。後述するように Fe, Cr, 及び Ni のスパッタ率が互いにほぼ等しいので、 Fe^+ が Fe-18Cr-9Ni 合金からスパッタされたのであれば、Ni については、 Ni^+ (代表的ピーク位置 $\lambda =$

225.4, 226.4, 227.0, 228.7 nm) を、又 Cr についてはその励起種を示すピーク ($\lambda = 520.8, 520.6, 520.4$ nm など) を検出するはずである。しかし、260~560 nm の範囲ではこれらのピークは全く検出されなかった。従って、検出された Fe^+ は Fe-18Cr-9Ni 合金からスパッタされ、プラズマ中でイオン化されたものではなく、Fe-18Cr-9Ni 合金表面でプラズマによって形成された鉄窒化物 ($\gamma'-Fe_4N$ と推定される) からスパッタされた Fe^+ であると判断される。

3. 考察

3.1. プラズマ窒化におけるプラズマの役割

3.1.1. プラズマ窒化におけるスパッタリング

3.1.1.1. スパッタリング率

1 個のイオンが陰極に衝突して陰極からたたき出す原子の数をスパッタリング率 (=atoms/ion) と呼んでいる。プラズマ窒化におけるスパッタリング率を直接測定することは以下の点で困難である [7]。

- (1) スパッタされた原子が気体と衝突して再び元の試料表面に再付着する逆拡散現象がある。
- (2) 入射イオンのエネルギー及び入射角度が不明である。
- (3) 電流が正イオン電流だけでなく、 γ 作用 [脚注 6.1 参照] に伴う二次電流も含む。

このため、本研究では定量的な議論はできないが、得られた結果を定性的に説明す

【脚注 - 6.1】 [7, 8]

気体中の電子の衝突電離、励起作用によって生じた正イオン、光子、準安定原子は、陰極面において電子放出を行なうことがある。このような陰極面での電離機構を二次電離機構といい、正イオンによる γ_i 、光子による γ_p 、及び準安定原子による γ_m に分けられる。これらの二次機構を総称して γ 作用と呼ぶ。 γ は次式で求められる。

$$\gamma = \gamma_i + \gamma_p + \gamma_m \quad (6.2)$$

ることは以下に述べる議論から可能である。

スパッタ率 S は次式で表わされる [8]。

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \cdot \frac{4 m_i \cdot m_t}{(m_i + m_t)^2} \cdot \frac{E}{U_0} \quad (6.1)$$

ここで、 m_i は入射イオンの質量、 m_t は衝突原子の質量、 E は入射イオンのエネルギー、 U_0 はスパッタ物質の表面結合エネルギーとすると、 α は m_i/m_t の関数として表わされるパラメータである。 U_0 は Fe, Cr 及び Ni のイオン化エネルギーに等しいとみなされる。各原子に対するイオン化エネルギーは、 $U_{Fe}=7.90$ eV, $U_{Cr}=6.766$ eV, $U_{Ni}=7.635$ eV [9] である。 α については、 $\alpha_{Fe}=0.67$, $\alpha_{Cr}=0.63$, 及び $\alpha_{Ni}=0.69$ と報告されている [8]。従って、スパッタ率は、式 (6.1) から

$$S_{Fe} = 4.15 \times 10^{-3} \times E$$

$$S_{Cr} = 4.73 \times 10^{-3} \times E$$

$$S_{Ni} = 4.27 \times 10^{-3} \times E$$

と評価される。これらより 3 種類の原子のスパッタリング率はほぼ同程度であることが判る。

3.1.1.2. スパッタリング効果

(1) 純鉄の場合

550℃ において 9 h アンモニアガス窒化した純鉄には、約 22 μm の厚さの外部窒化層を形成しているのに対して、同じ 550℃ で 25 h プラズマ窒化した場合は約 10 μm 厚さの外部窒化層であった。この外部窒化層の厚さの差は、アンモニアガス窒化では外部窒化層を成長させるのに対して、プラズマ窒化は外部窒化層を形成する一方で、スパッタリングによって形成した外部窒化層が削り取られるために、ガス窒化よりも約 3 倍の時間の窒化をしているにもかかわらず外部窒化層の厚さはガス窒化による厚さの約 1/2 にとどまっているものと考えられる。

枝村 [10] は、プラズマ軟窒化の研究を行ない、捕集基板 Ti 試料表面から ϵ -

Fe₂N の堆積を X 線回折で確認し、試料中の Fe 原子がスパッタされ、気相中で ϵ -Fe₂N を生成すると結論しているが、鉄合金表面からは ϵ -Fe₂₋₃N よりも窒素濃度の高い鉄窒化物を検出していない。本研究においても Si 基板上や試料純鉄表面上には高次の鉄窒化物 (ζ -Fe₂N) は確認されていない。

従って、純鉄のプラズマ窒化の場合、イオンの衝突によって外部窒化層中の Fe 原子だけがスパッタされるのではなく、外部窒化層を形成する鉄窒化物がスパッタされるために、純鉄のプラズマ窒化中に形成される外部窒化層の厚さは、アンモニアガス窒化よりも著しく薄く、且つ高次の鉄窒化物を形成しないものと考えられる。

(2) Fe-Cr 合金及び Fe-18Cr-9Ni 合金の場合

図 6.2 (a) 及び (b) から判るように、Fe-Cr 合金をプラズマ窒化すると BCC 構造の Fe-3Cr 合金や Fe-19Cr 合金では γ' -Fe₄N の外部窒化層を形成し、窒化反応の生じたことを示している。一方、図 6.3 に示したように FCC 構造の Fe-18Cr-9Ni 合金では外部窒化層を形成しない。

これらの実験結果は、Cr 量の増加とともに外部窒化層の厚さが減少し、ある Cr 濃度以上の溶質濃度の合金では外部窒化層の形成も阻止されることを示している。そこで、Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化を例として以下に検討する。図 6.4 に示したように Si 表面の X 線回折の結果は、プラズマ窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の表面での構成相 (γ 相と CrN) とは異なり、 γ' -Fe₄N のみを検出している。Fe-18Cr-9Ni 合金を 550℃ でアンモニアガス窒化すると外部窒化層を形成し、プラズマ窒化すると形成しない (図 4.1 及び図 4.3 参照)。以上の結果、プラズマ窒化によって試料表面に γ' -Fe₄N を形成しても、形成と同時に、スパッタリングによって除去され、試料表面で γ' -Fe₄N が外部窒化層として成長しないことを示している。

以上述べた純鉄、Fe-Cr 合金、及び Fe-18Cr-9Ni 合金に対するスパッタリング作用を統一的にまとめると以下のとおりである。

プラズマ窒化でプラズマ中に形成した N₂ によるスパッタリング作用が試料表面

の酸化物被膜の除去により窒化反応が容易になるような表面状態を作り出している。また、プラズマ窒化の場合でも合金の種類によって試料表面に形成される鉄窒化物の成長速度が異なるために、純鉄、Fe-3Cr 及び Fe-19Cr 合金では外部窒化層が形成されるが、Fe-18Cr-9Ni 合金では形成されないと考えられる。このことから逆に、高クロム合金のアンモニアガス窒化は、N の合金表面への吸着または化学反応（固溶）が表面のクロム酸化被膜によって阻止されるか、抑制されるために、窒化を困難にしていると考えられる。

従って、これら合金のプラズマ窒化による鉄窒化物の形成やその成長は、プラズマ中のイオンの衝突によるスパッタリング作用によって大きく影響を受けることが明らかとなった。

3.1.2. プラズマ窒化におけるイオンの反応性

本研究では、主として窒素ガスと水素ガスの混合ガスをイオン化し、合金のプラズマ窒化を行なっている。ここで、ガスのイオン化の影響を検討するために比較実験として、導入した窒素ガスと水素ガスの混合ガスをイオン化しない（プラズマを発生しない）状態で、試料合金を 550℃ に加熱し合金の窒化を試みた。その結果、合金の窒化反応は全く起こらなかった。この結果は、窒素ガスと水素ガスとの混合ガスで本研究の条件下で合金を窒化するにはプラズマの発生が必要であることを示している。即ち、Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化反応を進めるためには N_1H_j ($i=1, j=1\sim5; i=2, j=2$), 水素原子 H や N_1H_j ($i=1, j=1\sim5; i=2, j=2$) の生成が必要不可欠であることを示唆している。

Hudis [11] は AISI 4340 のプラズマ窒化で N_1H_j よりも N_1H_j ($i=1, j=1\sim5; i=2, j=2$) が重要な役割を果たしている」と指摘している。 N_1H_j ($i=1, j=1\sim5; i=2, j=2$) はガス窒化での N_2 や H_2 よりも高エネルギーで反応性が大であるので、ガス窒化では Fe-18Cr-9Ni 合金の窒化が不可能であった低温 (550℃) でもプラズマ窒化では窒化反応が進行すると考えられる。そこで、以下に窒化に関する反応の素過程とイオン化について検討する。

3.1.2.1. プラズマ中のイオンと励起種

N_2 と H_2 の混合ガスを用いたプラズマ窒化反応は、Hudis の示した N_1H_j [11] または励起種 NH をプラズマによって窒素と水素の混合ガスから生成し窒化反応を進めているか、イオンの N_2 あるいは励起された N_2 が直接試料と反応していることを示している。これらはいずれも図 6.5 に示したように本研究で検出されており、3 eV 以上のエネルギーを有する電子によって励起されている。例えば、NH ($\lambda = 336.0$ nm) は 3.7 eV (357.0 kJ/mol) のエネルギーの電子により励起されている [6]。従って、 N_2 でスパッタされた酸化物被膜のない試料表面に Hudis の指摘したプラズマ窒化反応に有効な反応種 NH や N_1H_j が試料表面に容易に吸着し、窒化反応が進行する。これら高いエネルギーの反応種はプラズマによって発生するものである。即ち、窒素や鉄のイオン及び水素原子の検出は、プラズマが十分にエネルギーを付与し得ることを示している。これらのイオン化エネルギーは、

窒素原子	水素原子	鉄原子
14.5 eV	13.6 eV	7.9 eV
(1399.0 kJ·mol ⁻¹),	(1312.2 kJ·mol ⁻¹),	(762.2 kJ·mol ⁻¹)

である [7]。これら原子の状態の推移の例として、水素のエネルギー状態図として Balmer 系列を図 6.6 に示す。本研究でも図 6.5 に示したように $\lambda = 486.1$ nm の H_β や $\lambda = 434.0$ nm の H_γ を検出しているので、本研究のプラズマ窒化中の水素原子は 10.2 eV (983.7 kJ/mol) のエネルギーを持つ電子によって励起されていることが判る。

以上述べたように、大きなエネルギーをもち、窒素原子イオン N^+ や水素原子を発生させるプラズマが、 N_2 をプラズマ中に発生して試料表面へ衝突し、試料表面のクロム酸化物被膜を除去するので、Fe-19Cr 合金や Fe-18Cr-9Ni 合金のようなアンモニアガス窒化では酸による前処理を必要とする高クロム鉄合金でもプラズマ窒化では前処理なしに窒化することが可能であることが判る。

3.1.2.2. プラズマ窒化による試料表面の固溶窒素濃度

α -Fe 及び γ -Fe の格子定数は N や C などの侵入型原子の濃度に依存し [12,

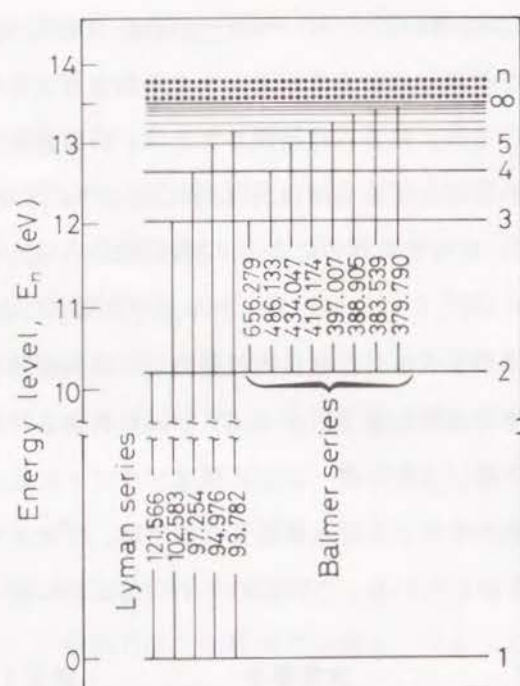


図 6.6 水素原子のエネルギー準位図

13], Fe-18Cr-8Ni 合金の γ 相の格子定数も固溶窒素濃度の増加に従って拡大する [14]。Faninger と FreiBmuth [14] は Fe-18Cr-8Ni 合金中の窒素量を γ 相の (311) 面の格子定数から求めている。そこで、本研究結果もこれに倣って γ 相の (311) 面から求め、更に、試料表面に平行に研磨と X 線回折を繰り返して γ -Fe の格子定数を求めて、試料表面からの距離に対する変化として図 6.7 に示す。図中の γ 相の格子定数の変化は、固溶窒素濃度の変化に対応することになる。

図より試料表面の格子定数は、未処理の γ 相の格子定数よりも大きく固溶窒素濃度が高いこと、また、試料表面の固溶窒素濃度よりも試料表面から $10\mu\text{m}$ 内部の位置における固溶窒素濃度の方が高い値を示していることが判る。即ち、試料表面においてプラズマ中の窒素が試料と反応すると同時に、試料と反応した一部の窒素原子が試料表面からスパッタされて固溶窒素濃度を低下させているために、試料表面近傍 ($10\mu\text{m}$ 以内) で最大濃度を示して、試料表面と試料内部との両側へ濃度を低

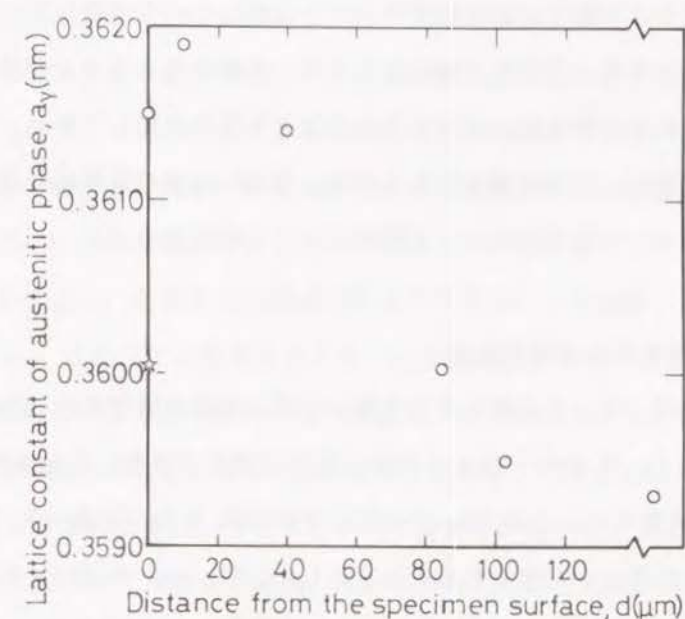


図 6.7 Fe-18Cr-9Ni 合金をプラズマ窒化 (550℃, 30h) した場合の γ -Fe 相の格子定数と試料表面からの距離との関係
○; プラズマ窒化 ☆; アンモニアガス窒化

下させる勾配とが現われたと考えられる。図には、比較のためにアンモニアガス窒化試料の格子定数 (☆) も示した。プラズマ窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金表面の γ 相に固溶する窒素濃度は、アンモニアガス窒化によるよりも著しく高いことが明らかである。このプラズマによる窒素の固溶量の増加は、化学分析の結果 (表 4.1 参照) から明かとなっている。

プラズマには、窒素と水素の混合ガスから各原子をイオン化し、 N_2^+ , N_1H^+ ($i=1$, $j=1\sim5$; $i=2$, $j=2$) や水素原子 H , 更に励起種 N_2 及び N_1H_j を生成するエネルギーを有することが明らかとなった。即ち、プラズマの役割は、ガスを高い反応性を持つイオンや励起種にすることである。また、一般に試料表面の数原子層はイオンの衝突によって試料温度よりも高い温度に加熱されることから、プラズマを用いることはアンモニアガスでは窒化することが困難な Fe-18Cr-9Ni 合金についても 550℃ でも窒化を可能にする一因となる。

3.2. プラズマ浸炭におけるプラズマの役割

これまでプラズマ窒化におけるプラズマの役割について考察して、プラズマ中のイオンのスパッタリング効果や高いエネルギー状態にあるイオンや励起種などの反応性がガス窒化とは異なる窒化特性を示すことを明らかにしてきた。これらの作用が、プラズマ窒化に固有の現象であるのか、あるいは他の処理にも窒化と同様に起こり得るかについて浸炭を例として簡単に以下に検討する。

3.2.1. プラズマ浸炭とガス浸炭

Grabke は $\text{CH}_4\text{-H}_2$ との混合ガスを用いてガス浸炭の研究を行った結果、 CH_4 の分圧が 933.2 Pa (7 Torr) 以上でなければガス浸炭できないことを明らかにしている [15]。本研究では、この CH_4 の分圧以下の 266.6 Pa (2 Torr) でも、プラズマを用いることで浸炭が可能であることを示した。Staines ら [16] も同様に低メタン分圧 (15~150 Pa (0.113~1.13 Torr)) 下でプラズマ浸炭を行っている。

このようにガス浸炭では浸炭できないような少ないガス量でも、プラズマ浸炭反応は可能である。これは、前節 3.1 で示したプラズマ窒化と同様に考えることができる。本研究で用いた CH_4 はプラズマ中で C_iH_j ($i=1\sim4$; $j=1\sim9$) に分解されること、その中で主たる活性種は CH_3 と CH_5 であることが Tachibana ら [17] によって示されている。従って、本研究のように少量の CH_4 であってもプラズマ浸炭が可能となるのは、プラズマの持つ高いエネルギーによって CH_4 から C_iH_j のイオンや CH_j ($j=3, 5$) の励起種を生成し、これが気相から固相へ流れることに起因するものと考えられる。

3.2.2. プラズマ浸炭におけるスパッタリング効果

プラズマ浸炭層にセメンタイト Fe_3C の存在を認めなかった (図 5.1, 図 5.5 参照) ので、炭素は全て鉄中に固溶していると考えられる。従って、図 5.6 は試料断面における固溶炭素濃度の分布を示していることになる。図から判るように表面よりも少し内部に入ったところで炭素濃度が高くなっている。これは、プラズマ中のイオンが試料に印加された電圧に相当するエネルギーで固体試料表面に衝突してスパ

ッタリングを起こし、試料表面近傍の炭素の一部は気相中へ取り出されることによると考えられる。

以上のようにプラズマ浸炭では、イオン及び励起種により侵入固溶する浸炭反応とイオンのスパッタリング作用による脱炭反応とが同時進行していると考えられる。この様子を模式的に炭素濃度の分布の時間変化として図 6.8 に示す。図中の C_p は気相中の炭素濃度でプラズマパラメーターによって定まる量、 C_e はスパッタリングが生じないと仮定した場合の固体試料表面の炭素濃度、 C_s は固相表面の炭素濃度、 C_{\max} は固相中の最大炭素濃度、 C_0 は固体試料の元の炭素濃度、 ξ はプラズマと固体試料との界面から固体内部への距離、 t は時間をそれぞれ表わしている。数字の添字は時間経過にともなう状態の区別を表わす。浸炭反応の開始直後、 $t=t_0$ における炭素濃度分布は、プラズマからの炭素の供給が始まるところであるから $C_s=C_0$ である。プラズマ浸炭が開始してから後のある瞬間には、スパッタリングのために $C_s < C_0$ となる濃度分布の状態もありえる。しかし、イオンとの反応だけでなく励起種との反応も生じているので、プラズマからの炭素の供給量がスパッタリングによる脱炭素よりも多いので浸炭反応は進行する。その結果、固体試料表面の炭素濃度 C_s が増す ($t=t_1$)。固体内に入った炭素は内部へも拡散すると同時に、

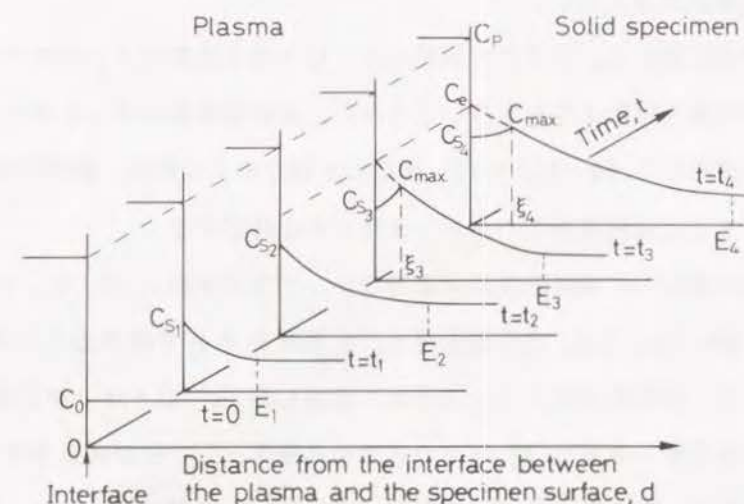


図 6.8 プラズマ浸炭中の固溶炭素濃度プロファイルの処理時間にもなう変化

試料表面でのスパッタリングによって脱炭も生じる。従って、試料表面の炭素濃度は少し低下し、むしろスパッタリングの影響を受けない試料内部 ($d=\xi_3$) で最大炭素濃度を示す ($t=t_3$)。 ξ_3 から試料内部へ炭素は拡散する。所定のプラズマ浸炭時間 ($t=t_4$) まで t_2 及び t_3 の反応が繰り返し行なわれることになる。

以上述べたように、プラズマ浸炭反応において試料表面とプラズマとの界面における反応はプラズマの状態によっても影響を受け、また、 C_1H_3 のイオンや C_1H_5 の励起種が試料表面で Fe-0.15C 合金と直接反応を起こすために、ガス浸炭と比較すると浸炭層の成長速度が大きくなるものと考えられる。

4. まとめ

プラズマ窒化及びプラズマ浸炭を用いて鉄合金を表面改質する反応におけるプラズマの役割を検討した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

- (1) 純鉄及び Fe-3Cr 合金をプラズマ窒化すると、鉄窒化物 $\gamma'-Fe_4N$ を形成するが、イオンの衝突によってスパッタされるので純鉄や Fe-3Cr 合金の外部窒化層としての成長は、アンモニアガス窒化の場合と比べると小さい。また、Fe-19Cr 合金や Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化では、表面に $\gamma'-Fe_4N$ を形成するが、その成長は極めて遅く、スパッタリングによって除去されるので外部窒化層は成長しない。
- (2) 試料表面において、プラズマ窒化した γ 相の格子定数はアンモニアガス窒化した γ 相の格子定数よりも大きいことから、固溶窒素量は著しく多い。また、プラズマ窒化した Fe-18Cr-9Ni 合金の γ 相の格子定数が、試料内部において最大値を示すのは試料表面でのスパッタリングに起因する。
- (3) プラズマ窒化中に発光分光分析を行ない、プラズマ中に N^+ , N_2^+ , $N_1H_3^+$ の各イオン、 NH , NH_2 , N_2H_2 の各励起種及び水素原子 H が存在することを明らかにした。また、試料表面がスパッタされて生成した Fe^+ のイオンが存在する。
- (4) 高いエネルギーをもつ N_2^+ がプラズマ中に発生し、これが合金表面をスパッタするために、アンモニアガス窒化では前処理として酸によるクロム酸化物被膜の除去を必要とするような高クロム鉄合金、例えば Fe-18Cr-9Ni 合金でも前

処理なしにプラズマ窒化することができる。

- (5) プラズマ窒化やプラズマ浸炭の反応は、試料表面で窒素や炭素の侵入による窒化や浸炭反応と同時に、スパッタリングによる脱窒または脱炭反応を起こしながら進行している。また、高いエネルギーをもつイオンが試料表面へ衝突することから試料表面近傍の電子温度、イオン温度、ガス温度及び試料全体の平均温度は互いに一致していないと考えられる。

参考文献

1. H. Knüppel, K. Brotzmann, and F. Eberhard: Stahl und Eisen, 78(1958), 1871.
2. 錦織清治: 電気製鋼, 10(1934), 305.
3. 桑原秀行, 八戸 優, 空 伸之助: 日本熱処理技術協会第3回講演大会概要集, (1975), 19.
4. 枝村瑞郎, 牧村 実, 梶川享志, 今井孝一, 古都 敏, 国瀬 悟: 日本金属学会誌, 43(1979), 1111.
5. G. R. Harrison: Wavelength Tables, (1939), MIT Press, Cambridge.
6. R. W. B. Pears and A. G. Gaydon: The Identification of Molecular Spectra, Chapman and Hall, (1976), London.
7. 電気学会編: 放電ハンドブック, (1984), 112. オーム社, 東京.
8. B. N. Chapman: Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching (1980), John Wiley & Sons, New York.
9. 石川順三: イオン源工学, (1986), アイオニクス, 東京.
10. 枝村瑞郎: 京都大学学位論文, (1981).
11. M. Hudis: J. Appl. Phys., 44(1973), 1489.
12. 土屋正行, 泉山昌夫, 今井勇之進: 日本金属学会誌, 29(1965), 427.
13. W. C. Leslie: The physical metallurgy of steels, McGraw-Hill series in materials science and engineering, (1983), McGraw-Hill, Tokyo.
14. G. Faninger and A. Freilsmuth: Acta. Phys. Austriaca., 18(1964), 280.
15. H. J. Grabke: Metall. Trans., 1(1970), 2972.
16. A. M. Staines, T. Bell, and H. W. Bergmann: Proceedings of the 4th International Conference of Heat Treatment, London, May 1984. Edited by R. Priestner (The Metals Society, London), (1984), 48.1.
17. K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, and Y. Urano: J. Phys., 17(1984), 1727.

第7章 総括

本研究は、従来明らかでなかった合金のプラズマによる表面改質法におけるプロセスの機構を材料学的立場から解明することを目的として、フェライト系及びオーステナイト系鉄合金のプラズマ窒化並びにオーステナイト域における鉄合金のプラズマ浸炭について、主として速度論的な取扱いを行なってガス窒化の結果と比較検討を加えてプラズマ処理の特徴を明らかにし、プラズマ窒化及び浸炭の機構を統一的に検討したものである。

本研究は 7 章から構成されている。以下に各章の内容を要約する。

第 1 章では、本研究の背景及び目的と研究の構成を示した。まず、現在までに知られている鋼の表面改質法を整理分類し、窒化及び浸炭の従来方法を概説した後、プラズマプロセスの特徴と工業的な位置づけを行なった。更に、従来のプラズマ窒化と浸炭に関する研究を整理して示し、それらの問題点を明確にした上で、本研究の目的を明示した。更に、本研究の内容についての概要を述べた。

第 2 章では、実験方法を述べた。先ず、使用した鉄合金の組成、熱処理を説明した。次に、プラズマを用いた窒化と浸炭の装置及び処理条件を示した。更に、得られた試料の各種物性評価法や組織観察及び組成分析法を述べた。

第 3 章では、Fe-(0.11~2.58)Ti 及び Fe-19Cr 合金を用いてフェライト相域におけるプラズマ窒化挙動を明らかにするために、480~560℃ において窒素ガスと水素ガスの混合ガスを用いてプラズマ窒化した。窒化した試料の窒化層の組織、成長速度、強度及び析出物について溶質濃度と処理温度を系統的に変化させることによって検討した。窒化層は、 γ' -Fe₄N 相によって構成される外部窒化層と Fe-Ti 合金では TiN が、また Fe-19Cr 合金では CrN が析出した内部窒化層とから形成されることを明らかにした。窒化層の成長は窒素の拡散によって律速されること

を内部酸化の速度式を用いて示した。Fe-(0.11~2.58)Ti 合金系では、TiN の体積比を考慮することによって求めた α -Fe 中での見掛けの窒素の拡散係数の温度依存性を決定した。この方法で評価した拡散係数は、従来のガス窒化法によって求めた値とよく一致した。窒化による強化機構を硬さ測定の結果から考察し、窒化による強度の上昇が析出物の体積比に依存することを明らかにした。窒化した Fe-Ti 合金（析出物 TiN の体積比が 0.0467 まで）の強化は、転位の析出物の剪断機構によることを明らかにした。また、Fe-19Cr 合金（析出物 CrN の体積比が 0.247）の場合は、剪断機構では説明できず、Orowan の bypath 機構による可能性があることを示唆した。

第 4 章では、FCC 構造のオーステナイト系 Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化挙動を明らかにするために、450~550℃ において窒素ガスと水素ガスの混合ガスを用いてプラズマ窒化した。また、従来、前処理なしでは窒化が不可能とされていた上記合金を雰囲気制御することによってアンモニアガス窒化に成功した。その結果、プラズマ窒化とアンモニアガス窒化の挙動を比較検討することを可能とした。ガス窒化では、 γ' -Fe₄N を主成分とする外部窒化層と Cr₂N を析出した内部窒化層が形成するのに対して、プラズマ窒化では外部窒化層を全く形成せず、かつ合金試料表面から窒化層先端まで CrN が析出した内部窒化層のみが形成されることを明らかにした。プラズマ窒化層の硬さは、ガス窒化では得られない HV=1200 以上に達し、良好な耐摩耗性が期待されることを示した。プラズマ窒化した試料の表面を切削して化学分析した結果、合金試料の表面で固溶した窒素濃度は 1.3~1.7 wt% であり、この窒素濃度はガス窒化による窒素濃度よりも著しく高いことを見いだした。プラズマ窒化とアンモニアガス窒化による合金試料への窒素の供給量を比較し、プラズマ窒化はアンモニアガス窒化の 3.3 倍の窒素を供給していることを示して、プラズマの窒素供給の促進効果を示した。組織観察結果に基づいて窒化層の成長速度は、プラズマ窒化とガス窒化において、ほぼ等しいことを明らかにした。このことから、プラズマ窒化の特徴は従来窒化速度の促進効果といわれてきたが、むしろ窒素の供給量の多いことにその特徴があることを指摘した。

第 5 章では、Fe-0.15C 合金のプラズマ浸炭挙動を明らかにするために、オーステナイト相域（900~1000℃）において、メタンガスと水素ガスの混合ガスを用いてプラズマ浸炭した。ガス浸炭では浸炭不可能な低メタン分圧 266.6 Pa (2.0 Torr) でもプラズマによって浸炭できることを示した。試料断面における硬さ測定の結果、従来の焼入れ組織では得られない硬さ HV=1000 以上に達する硬さ（スーパーハードネスと呼ぶことにした）を得、これにより耐摩耗性や疲労強度の向上が期待できることを示した。また、温度の上昇に従ってイオン以外の中性励起種も反応に寄与している可能性があることを指摘した。

第 6 章では、プラズマ窒化やプラズマ浸炭のような鉄合金の表面改質に用いる低温プラズマの役割を明らかにし、プラズマ窒化と浸炭の機構を総合的に検討した。

まず、フェライト系及びオーステナイト系鉄合金のプラズマ窒化を外部窒化層の成長速度の観点から検討した結果と、オーステナイト系鉄合金を窒化した場合に合金の近傍においた Si 上に堆積した物質の同定結果より、鉄合金のプラズマ窒化においてスパッタリングが大きな役割を果たしていることを明らかにした。また、合金中の炭素濃度の測定結果よりプラズマ浸炭でも、プラズマ窒化と同様のスパッタリングの効果を指摘した。発光分光分析実験より、プラズマ窒化において試料表面をスパッタリングする主たるイオンが N₂⁺ であることを明らかにした。オーステナイト系 Fe-18Cr-9Ni 合金では、スパッタリング効果により表面酸化物被膜を除去する効果を示すとともに、外部窒化層を形成しない効果をもたらす。その結果、合金表面は直接プラズマに曝される状況が実現することを示した。このようなプラズマ合金の状況下では、N₂H⁺ や N₂H₂⁺ が合金の窒化に関与し、そのためにガス窒化に比べて、合金中に窒素が著しく多量に固溶することを明らかにした。この効果が従来不明であったプラズマと合金との直接反応であることを指摘した。更に、プラズマ浸炭においては、ガスでは浸炭不可能な低メタン分圧でも浸炭が進行することが、プラズマの効果であることを明らかにした。

以上のように、本研究では、プラズマ窒化とプラズマ浸炭の機構がプラズマ合金の直接反応とスパッタリングの観点から統一的に説明できることを明らかにした。これらの成果は、現行の鉄鋼材料のプラズマ処理における材料特性の制御や生産性の向上に対し、有効な知見を提供するばかりでなく、プラズマ処理を他の材料（傾斜機能材料、ナノメータコンポジット材料、機能性材料）の開発・応用に対して重要な指針を示すものであり、学術上のみならず工業的にも大きく貢献できる。

発表論文題目

第1章 序論

- *Fe-0.15C合金のプラズマ浸炭
プレーティングとコーティング, 10(1990), 54.

第3章 フェライト系鉄合金 (Fe-X; (X=Cr, Ti)) のプラズマ窒化

- *Ion-nitriding behaviour of Fe-Ti alloys in the α -phase region
J. Materials Sci., 21(1986), 2514.
- *Effect of Alloying Element Content on Ion-Nitriding Behavior of Fe-Ti Alloys
Oxidation of Metals, 26(1986), 19.
- *Ion-nitriding of an Fe-19wt%Cr alloy
J. Materials Sci., 21(1986), 2493.

第4章 オーステナイト系鉄合金 (Fe-18Cr-9Ni) のプラズマ窒化

- *Surface hardening behaviour of austenitic stainless steel by plasma-nitriding
Proceedings of 7th International Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, July 1985, edited by C.J. Timmermans (International Union of Pure and Applied Chemistry, Eindhoven, 1985), 473.
- *Ammonia gas nitriding of Fe-18Cr-9Ni alloy at lower than 823 K
J. Materials Sci., 25(1990), 4120.
- *Effect of plasma on nitriding of Fe-18Cr-9Ni alloy 823 K
J. Materials Sci., 27(1992), 637.
- *Plasma Nitriding of Fe-18Cr-9Ni in the Range of 723-823 K
Oxidation of Metals, 36(1991), 143.

第5章 Fe-0.15C 合金のオーステナイト域におけるプラズマ浸炭

*Plasma carburizing of Fe-0.15C alloy in the austenitic phase region
Proceedings of the 8th International Symposium on Plasma Chemistry,
Tokyo, September 1987.

Edited by K. Akashi (International Union of Pure and Applied
Chemistry), (1987), 1709.

*Fe-0.15C 合金のプラズマ浸炭

プレーティングとコーティング, 10(1990), 54.

*鉄合金のプラズマ処理-(Ⅲ) 鉄合金のプラズマ浸炭

粉体および粉末冶金, 39(1992), 322.

第6章 低温プラズマを用いた表面改質反応におけるプラズマの役割

*Effect of plasma on nitriding of Fe18Cr9Ni alloy

J. Materials Sci., 27(1992), 637.

*Ammonia gas nitriding of Fe-18Cr-9Ni alloy at lower than 823 K

J. Materials Sci., 25(1990), 4120.

謝 辞

本研究を纏めるにあたり、学問の厳しさ、表現する言葉の重要性から懇切丁寧な長期間に亙るご指導を賜りました京都大学工学部 教授 小岩昌宏 博士に対して衷心より感謝の意を表します。第6章を除く本論文の隅々まで精査して懇切丁寧なご指導を賜りました京都大学工学部 教授 牧 正志 博士に対して深甚なる謝意を表します。貴重なご意見とご指導を激励と共に賜りました京都大学工学部 教授 長村光造 博士に心から感謝致します。

本研究の第6章について、ご指導下さいました京都大学工学部教授 板谷良平 博士に心から感謝の意を表します。

本研究を取り上げ、ご指導下さいました京都大学工学部教授 田村今男 博士（現、京都大学名誉教授）に対し衷心より謝意を表します。

本研究を夜を徹して長い年月に亙り終始ご指導下さいました岡山大学工学部 教授 高田 潤 博士（本研究着手当初、京都大学 工学部在籍）に心からお礼申し上げます。苦難の研究を、高田 潤 博士と共にご指導、叱咤激励して下さいました京都大学工学部 助教授 菊池潮美 博士、同 講師 富井洋一 博士に心からお礼申し上げます。また、プラズマ処理の熱力学的検討を行うにあたり、ご指導下さいました京都大学工学部 助手 植田幸富 博士 に心からお礼申し上げます。

X 線回折を行って下さいました京都大学工学部 技官 木村 訓 様、京都大学化学研究所 助手 池田靖訓 博士、当初 EPMA による窒素分析が困難であるにもかかわらず快く分析して下さいました京都大学工学部 技官 畦崎輝義様、SEM 観察をして下さいました京都大学工学部 技官 中川 勇 様、また、試料採取の困難を克服して化学分析をして下さいました京都大学工学部 技官 北村辰雄様（現、滋賀県立瀬田高校教諭）に心から感謝致します。

視斜角 X 線回折を実施して下さい、貴重なご意見を賜りました住友金属株式会社 高山 透 様に心から感謝の意を表します。

Fe-Ti 合金のプラズマ窒化の実験・研究を夜を徹して共にして下さいました京都

大学工学部 学生（学部及び大学院在籍）宮村 弘 様（現，通産省工業技術院 大阪工業試験所）に心からの感謝を捧げます。また，京都大学工学部 学生 大泉祐介様（現，松下貿易株式会社）は Fe-19Cr 合金のプラズマ窒化を，関西大学工学部 学生 山本敏文様（現，堀越高校教諭）と同 山元秀和様（現，スカイアルミ株式会社）は Fe-18Cr-9Ni 合金のプラズマ窒化の一部を，同 高山義宣様（現，株式会社日電通）は Fe-0.15C 合金のプラズマ浸炭の一部をそれぞれ担当して下さいました。記して感謝の意を表します。本研究に関連して京都大学工学部金属組織学講座の在学学生諸兄（現，卒業生）にご協力を得ました。記して謝意を表します。更に，研究生を派遣して下さいました関西大学工学部教授 岡田 明 博士，同 助教授 安藤暹博士，同 助教授 三宅秀和 博士に感謝の意を表します。

試料をご提供下さいました株式会社神戸製鋼所，住友金属株式会社，及び日本高周波鋼業株式会社の関係者の皆様に心から感謝申し上げます。

最後に，本研究の発表をお許し下さり，長年に亘って完成を待ち望み，終始暖かく励まして下さいました財団法人 応用科学研究所 理事長 近藤文治 博士（現，京都大学名誉教授）に心から感謝の意を捧げます。